

ÜBER DEN MECHANISMUS DER SULFILIMIN- BILDUNG—I

DIE REAKTION SUBSTITUIERTER METHYLARYLSULFIDE UND DIARYLSULFIDE MIT CHLORAMIN-T

Á. KUCSMAN, I. KAPOVITS und M. BALLA
Organisch-Chemisches Institut, Eötvös-Universität, Budapest

(Received 10 July 1961)

Zusammenfassung—Die Sulfilimin-Bildung der Thioäther ist als eine nucleophile Substitution der Chloramine zu betrachten. Dafür spricht die Beobachtung, dass die Neigung der Thioäther zur Sulfilimin-Bildung mit der Elektronendichte am Schwefelatom ansteigt. Dies liess sich durch Vergleich der Versuchsergebnisse beweisen, die bei der Umsetzung von Chloramin-T mit elektronenanziehende, bzw. elektronensendende Substituenten enthaltenden Methylarylsulfiden und Diarylsulfiden gewonnen wurden.

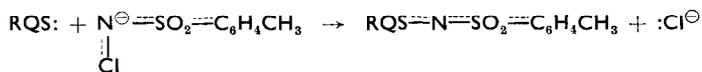
Abstract—The conversion of thioethers by chloroamines to sulphilimines is to be regarded as a nucleophile substitution, since the reaction will be facilitated by increasing electron density on the sulphur atom, as it appears from the reaction of chloroamine-T with a number of methylaryl sulphides and diaryl sulphides containing suitable donor or acceptor substituents, respectively.

MANN und POPE¹ haben als erste festgestellt, dass sich Senfgas mit Chloramin-T nebst Bildung von Natriumchlorid zu einem Sulfilimin umsetzt. Derartige Verbindungen waren früher nicht bekannt. Spätere Untersuchungen haben ergeben, dass diese Reaktion nicht einen Einzelfall darstellt, da verschiedene Thioäther mit N-Halogenderivaten der Sulfonamide und Carbonsäureamide eine analoge Reaktion eingehen. Die mit Chloramin-T verlaufende Umsetzung lässt sich folgend formulieren:



Besonders leicht lassen sich in diesem Sinne Dialkylsulfide und Alkylarylsulfide mit Chloramin-T umsetzen. Da die so gebildeten Sulfilimine meistens sehr gut kristallisieren, liess sich diese Reaktion zur Abscheidung und Charakterisierung der Thioäther heranziehen.^{2,3} Die Bereitschaft zur Sulfilimin-Bildung wurde auch bei Haloalkyl-, Hydroxyalkyl-, Alkoxyalkyl-, Acyloxyalkyl- und Alkenylgruppen enthaltenden Thioäthern beobachtet.

Wir haben uns das Ziel gesetzt festzustellen, wieweit die Bildungsbereitschaft der Sulfilimine von den an das Schwefelatom gebundenen Gruppen abhängt. Es ist zu vermuten, dass die Bildung der Sulfilimine eine nucleophile Substitution darstellt. Man kann nämlich annehmen, dass das Schwefelatom infolge seiner verhältnismässig grossen Elektronendichte durch einen nucleophilen Angriff gegen das Stickstoffatom des mesomeren Chloramin-T-anions ein Chloranion hinausdrängt:



¹ F. G. Mann und W. J. Pope, *J. Chem. Soc.* **121**, 1052 (1922).

² M. Večeřa und J. Petránek, *Chem. Listy* **50**, 240 (1956); *Coll. Czech. Chem. Comm.* **21**, 912 (1956).

³ D. Šnobl, V. Kadaniková und M. Večeřa, *Coll. Czech. Chem. Comm.* **24**, 1829 (1959).

Auf Grunde dieser Annahme kann man nun erwarten, dass die Bildungsbereitschaft der Sulfilimine von der Elektronendichte am Schwefelatom des Thioäthers bedingt ist. Übrigens bestimmt derselbe Umstand auch die Oxydierbarkeit der Thioäther zu Sulfoxyden.⁴

Die Versuchsergebnisse, die bei der Umsetzung von verschiedenen Alkylaryl- und Diarylsulfiden mit Chloramin-T gewonnen wurden, sprechen für die Richtigkeit der obigen Deutung des Reaktionsverlaufes. Methylphenylsulfid ($C_6H_5SCH_3$) bildet sehr leicht ein Sulfilimin, so auch seine ringsubstituierten Derivate ($XC_6H_4SCH_3$; X = CH_3O , Br, NO_2), unabhängig davon, ob der Substituent elektronensendend oder elektronenanziehend ist. Hingegen reagiert Diphenylsulfid mit Chloramin-T viel träger als Dialkylsulfide, bzw. Alkylarylsulfide; bei 2 stündigem Erwärmen mit einer äquivalenten Menge von Chloramin-T in 75%-igen Alkohol werden bloß 50% des Diphenylsulfids umgesetzt, während unter denselben Versuchsbedingungen der Umsatz der Dialkyl-, bzw. Alkylarylsulfide fast quantitativ verläuft. Die Reaktionsträgheit des Diphenylsulfids lässt sich mit der konjugativen Wechselwirkung, die zwischen den beiden Phenylgruppen und den einsamen Elektronenpaaren des Schwefelatoms besteht und eine verminderte Elektronendichte am Schwefelatom zur Folge hat, deuten. Symmetrisch disubstituierte Diphenylsulfide ($XC_6H_4SC_6H_4X$; X = CH_3O , Br, NO_2) verhalten sich gegenüber Chloramin-T erwartungsgemäss verschieden. Elektronensendende Gruppen (X = CH_3O) erleichtern die Sulfilimin-Bildung, während elektronenanziehende Substituenten (Br, NO_2) die Reaktionsfähigkeit mit Chloramin-T gänzlich aufheben.

VERSUCHSTEIL

Allgemeines Verfahren zur Herstellung von Sulfilimin aus Thioäthern mit Chloramin-T. Eine Lösung von 0,006 Mol. des Thioäthers in einem Gemisch von 12 ml Dioxan und 6 ml Wasser wurde nach Zusatz einer Lösung von 1,76 g (0,006 Mol.) Chloramin-T in 8 ml Dioxan und 4 ml Wasser 2 Stdn. am siedenden Wasserbad erwärmt, und danach bei Unterdruck eingeeengt. Das so gewonnene Rohprodukt liess sich durch Abfiltrieren oder Ausschütteln mit Essigester herausgewinnen. Ölige Sulfilimine konnten durch Verreiben mit Äther in kristallinen Zustand gebracht werden. Etwa mitentstandenes *p*-Toluolsulfonamid* liess sich durch Behandlung des Rohproduktes mit 20 ml 5%-iger Natronlauge entfernen; nachher wurde das Produkt mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert (Tierkohle). Das Sulfilimin des Methyl-(2-methoxy-phenyl)-sulfids, bzw. des Methylphenylsulfids liess sich am besten aus wässrigem Alkohol, bzw. aus einem Gemisch von Dioxan, Aceton und Wasser (2:3:5) umkristallisieren. Weitere Angaben (Ausbeute, Schmp., Analyse) über die hergestellten Sulfilimine sind in der Tabelle I angeführt.

Methyl-(2-methoxy-phenyl)-sulfid. Zu einer gerührten, auf 90° erwärmten Lösung von 10,5 g (0,075 Mol.) 2-Mercapto-anisol⁷ in verdünnter Natronlauge (3,3 g/0,082 Mol./Natriumhydroxyd + 30 ml Wasser) liess man 8,8 g (0,075 Mol.) Dimethylsulfat hinzutropfen. Nach 1½ Stunden wurde die Lösung alkalisch gemacht und nachher noch weitere 30 Minuten erwärmt. Man zog das abgekühlte Reaktionsgemisch portionsweise mit insgesamt 200 ml Äther aus, wusch die ätherische Lösung mit 10%-iger Natronlauge, dann mit Wasser und trocknete sie mit Magnesiumsulfat. Nach dem Abdampfen des Äthers wurde das rückständige Öl bei Unterdruck der fraktionierten Destillation unterworfen. Nach einem Vorlauf von 2,5 g wurden als Hauptfraktion 3,7 g (32% d. Th.) des Reinproduktes gewonnen. Sdp./15 mm 122°.

$C_8H_{10}OS$ (154,22). Ber.: C, 62,3; H, 6,5; S, 20,8. Gef.: C, 62,4; H, 6,3; S, 20,5%.

Methyl-(3-methoxy-phenyl)-sulfid. Die Verbindung wurde nach der Herstellungsart des oben

* Die Bildung bedeutenderer Mengen (40-50%) *p*-Toluolsulfonamids wurde nur beim Umsatz von Nitroderivaten beobachtet.

⁴ G. Modena und L. Maioli, *Gazz. Chim. Ital.* **87**, 1306 (1957).

beschriebenen, isomeren 2-Methoxyderivats gewonnen. 16,3 g 3-Mercapto-anisol⁸ lieferten 14,1 g (78% d. Th.) reinen Thioäther. Sdp./15 mm 116°.⁹

$C_8H_{10}OS$ (154,22). Ber.: S, 20,8. Gef.: 20,9%.

Methyl-(4-methoxy-phenyl)-sulfid. Die Herstellungsart richtete sich nach der des isomeren 2-Methoxyderivats. Aus 10,5 g 4-Mercapto-anisol¹⁰ wurden 9,6 g (84% d. Th.) des reinen Thioäthers gewonnen. Sdp./0,7 mm 92°; Schmp. 26°, übereinstimmend mit der Literaturangabe.¹¹

TABELLE 1

Angesetzter Thioäther	Gewonnenes -N-p-tolylsulfonyl-sulfilimin RQSNTs	Ausbeute % d. Th.	Schmp. °C	Analyse			
				Ber.		Gef.	
				C	H	C	H
$CH_3SC_6H_5$	S-Methyl-S-phenyl	65	132	57,3	4,9	57,3	5,1
$CH_3SC_6H_4OCH_3^*$	S-Methyl-S-(2-methoxy-phenyl)	60	100–101	55,7	5,3	55,5	5,4
$CH_3SC_6H_4OCH_3^*$	S-Methyl-S-(3-methoxy-phenyl)	53	127–128	55,7	5,3	56,1	5,8
$CH_3SC_6H_4OCH_3^*$	S-Methyl-S-(4-methoxy-phenyl)	53	145	55,7	5,3	55,6	5,3
$CH_3SC_6H_4NO_2^*$	S-Methyl-S-(2-nitro-phenyl)	30	195	50,4	4,2	49,8	4,4
$CH_3SC_6H_4NO_2^*$	S-Methyl-S-(3-nitro-phenyl)	55	165–166	50,4	4,2	50,2	4,6
$CH_3SC_6H_4NO_2^*$	S-Methyl-S-(4-nitro-phenyl)	56	159–160	50,4	4,2	50,3	4,2
$CH_3SC_6H_4Br^5$	S-Methyl-S-(4-brom-phenyl)	77	123–124	45,2	3,8	45,1	4,0
$S(C_6H_5)_2$	S,S-Diphenyl ⁶	70	113	64,2	4,8	64,8	4,7
$S(C_6H_4OCH_3)_2^7$	S,S-bis(2-Methoxy-phenyl)	64	186–187	60,7	5,1	60,3	5,3
$S(C_6H_4OCH_3)_2^8$	S,S-bis(3-Methoxy-phenyl)	56	96	60,7	5,1	60,8	5,0
$S(C_6H_4OCH_3)_2^8$	S,S-bis(4-Methoxy-phenyl)	58	132–133	60,7	5,1	60,1	5,3

* Herstellung s. im Versuchsteil

Methyl-(2-nitro-phenyl)-sulfid. Die Substanz wurde nach dem bereits beschriebenen¹² Verfahren hergestellt. Es zeigte sich als zweckmässig das aus dem 2,2'-Dinitro-diphenylsulfid durch Reduktion gewonnene 2-Nitro-thiophenol, das sehr leicht eine Rückoxydation erleiden kann, ohne Umkristallisierung, sofort zu methylieren. Die auf das angesetzte 2,2'-Dinitro-diphenylsulfid berechnete Ausbeute des Thioäthers betrug 66% d. Th. Das aus Alkohol umkristallisierte Produkt schmolz bei 64°; Literaturangabe¹³, Schmp. 59–60°.

Methyl-(3-nitro-phenyl)-sulfid. Die Herstellung dieses Thioäthers war der Herstellung des analogen Äthyl-(3-nitro-phenyl)-sulfids¹³ nachgebildet. Man diazotierte 18,2 g (0,13 Mol.) 3-Nitro-anilin und liess dann die filtrierte Lösung zu einer warmen (70°) Lösung von 26 g Kaliumäthylxanthogenat in 100 ml Wasser hinzutropfen. Nach 12 stündigen Stehen des Gemisches bei Raumtemperatur wurde das ausgeschiedene, braune, klebrige Produkt in Äther aufgenommen und die Lösung nach dem Trocknen mit Magnesiumsulfat eingedampft, wobei 15 g eines rötlichen Öles zurückblieben. Dieses wurde mit 35 ml 70%-igem Methanol und 8,4 g Kaliumhydroxyd versetzt, dann das Gemisch 2 Stunden rückfließend gekocht. Nach Hinzufügen von 8,8 g Dimethylsulfat wurde noch 4 Stunden weiter gekocht, dann das Methanol abdestilliert, das mit Wasser verdünnte Gemisch mit Äther ausgezogen und die mit Magnesiumsulfat getrocknete ätherische Lösung eingedampft. Es blieben 7 g

⁵ E. Bourgeois und A. Abraham, *Rec. Trav. Chim.* **30**, 407 (1911).

⁶ D. S. Tarbell und C. Weaver, *J. Amer. Chem. Soc.* **63**, 2939 (1941).

⁷ F. Mauthner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **39**, 1348 (1906).

⁸ F. Mauthner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **39**, 3597 (1906).

⁹ F. G. Bordwell und P. J. Boutan, *J. Amer. Chem. Soc.* **79**, 717 (1957).

¹⁰ E. Knüsli, *Gazz. Chim. Ital.* **79**, 621 (1949).

¹¹ F. Kröllpfeiffer und W. Hahn, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **86**, 1049 (1953).

¹² J. Bolssens, J. A. C. Th. Brouwers, J. H. Choufer, A. Kats, P. E. Verkade und B. M. Wepster, *Rec. Trav. Chim.* **73**, 819 (1954).

¹³ J. J. Donleavy und J. English, Jr., *J. Amer. Chem. Soc.* **62**, 2965 (1940).

eines dunkelroten Öles zurück, das bei Unterdruck destilliert als Hauptfraktion 4,6 g des reinen Thioäthers lieferte. Rotes Öl vom Sdp./1,8 mm 132°.

Methyl-(4-nitro-phenyl)-sulfid. Die Verbindung wurde ähnlich wie oben das isomere 3-Nitroderivat gewonnen. 18,2 g 4-Nitro-anilin lieferten 6 g eines durch Vakuumdestillation gereinigten, kristallinen Produktes. Sdp./2 mm 135–140°. Schmp. 72°.

Reaktion des Diphenylsulfids mit Chloramin-T in wässrigen Alkohol. Die vereinigte Lösung von 0,56 g (0,003 Mol.) Diphenylsulfid in 3,5 ml Äthanol und 0,88 g (0,003 Mol.) Chloramin-T in 3 ml Wasser wurde 2 Stunden am siedenden Wasserbad erwärmt und nachher unverändert gebliebenes Diphenylsulfid (0,31 g, d.h. 56% des angesetzten) mit Wasserdampf übergetrieben. Das mit Essigester ausgeschüttelte Sulfilimin blieb nach dem Abdampfen des Lösungsmittels als Kristallprodukt (0,4 g) zurück und liess sich aus Alkohol umkristallisieren. Schmp. 113°.

Der Gehalt an Chloramin-T des wässrigen Anteils wurde jodometrisch bestimmt; er betrug 0,0014 Mol. (1/20 Teil der Lösung setzte mit 7,0 ml 0,02 n Natriumthiosulfat-Lösung äquivalente Mengen Jod frei), d.h. 47% des angesetzten Chloramins blieben unverändert.

Umsetzungsversuch des 2,2'-Dinitro-diphenylsulfids mit Chloramin-T. Eine heiss bereitete Lösung von 0,83 g (0,003 Mol.) 2,2'-Dinitro-diphenylsulfid in einem Gemisch von 9 ml Dioxan und 2 ml Wasser wurde mit einer Lösung von 0,88 g (0,003 Mol.) Chloramin-T in 2 ml Dioxan + 0,5 ml Wasser vermischt, dann das Gemisch 2 Stunden am Wasserbad erwärmt. Nach dem Abkühlen schieden aus der Lösung 0,4 g des unverändert gebliebenen Sulfids (Schmp. 119°) aus. Durch Einengen der Mutterlauge wurden weitere 0,35 g des Sulfids zurückgewonnen.

Das 2,2'-Dinitro-diphenylsulfid wurde nach der Herstellungsart des 4,4'-Dinitro-diphenylsulfids¹⁴ gewonnen.

Umsetzungsversuch des 4,4'-Dinitro-diphenylsulfids mit Chloramin-T. Aus einer Wasser-Dioxan-Lösung von 4,4'-Dinitro-diphenylsulfid¹⁴ und Chloramin-T, die 2 Stunden am Wasserbad erwärmt worden war, liess sich das unveränderte Sulfid zurückgewinnen.

Umsetzungsversuch des 4,4'-Dibrom-diphenylsulfids mit Chloramin-T. Eine heiss bereitete Lösung von 0,51 g (0,0015 Mol.) 4,4'-Dibrom-diphenylsulfid¹⁵ in 6,5 ml Dioxan + 2 ml Wasser wurde nach Zusatz einer Lösung von 0,44 g (0,0015 Mol.) Chloramin-T in 3,2 ml Dioxan + 1 ml Wasser 2 Stunden am Wasserbad erwärmt. Die Bildung eines Sulfilimins war nicht zu beobachten; nach Einengen der Lösung bei Unterdruck liess sich unverändertes 4,4'-Dibrom-diphenylsulfid (Schmp. 115°) zurückgewinnen.

Wir danken Herrn Prof. V. Bruckner für die Anregung dieser Arbeit.

Die Mikroanalysen wurden in unserem Institut von Frau H. Schweiger, Frau J. Kajtár und Frau S. Kutassy durchgeführt, wofür wir auch an dieser Stelle bestens danken.

¹⁴ C. C. Price und G. W. Stacy, *Org. Synth.* **28**, 82 (1948).

¹⁵ G. Dougherty und P. D. Hammond, *J. Amer. Chem. Soc.* **61**, 80 (1939).