

ÜBER DEN MECHANISMUS DER SULFILIMIN-BILDUNG—II

DIE REAKTION VON THIOÄTHERCARBONSÄUREN MIT CHLORAMIN-T

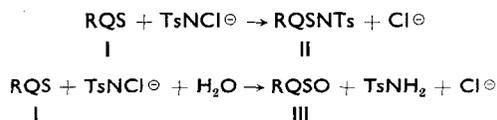
Á. KUCSMAN, I. KAPOVITS und B. TANÁCS
Organisch-Chemisches Institut, Eötvös-Universität, Budapest

(Received 10 July 1961)

Zusammenfassung—Bei der Einwirkung von Chloramin-T auf Thioäther verläuft neben der Sulfilimin-Bildung auch eine Oxydation, die bei einigen Thioäthercarbonsäuren stark in den Vordergrund tritt. Es wurde gefunden, dass der Beteiligungsanteil der beiden Reaktionen mit der Struktur der Thioäthercarbonsäuren eng zusammenhängt, indem die Oxydationsreaktion durch die räumliche Nähe der Carboxylatgruppe zum Schwefelatom stark gefördert wird; ist dies nicht der Fall, so wird die Bildung des Sulfilimins begünstigt. Die Ursache dieses Zusammenhanges wird theoretisch begründet.

Abstract—In the reaction of chloroamine T with thioethers the sulphilimine formation is competed by oxidation, particularly so in the reaction of some thioether carboxylic acids. The proportion between the two reaction lines depends clearly on structural features of these acids, oxidation being considerably facilitated by the vicinity of the carboxylate group to the sulphur atom. Theoretical explanation of this phenomenon is offered.

THIOÄTHER lassen sich allgemein mit Chloramin-T zu Sulfiliminen umsetzen ("Sulfiliminbildungsreaktion").¹ Enthält das Medium auch Wasser, so lässt sich neben Sulfiliminen auch die Entstehung von Sulfoxyden und des *p*-Toluolsulfonamids beobachten ("Oxydationsreaktion").^{1,2,3,4}



Der zweite Reaktionsweg überwiegt bei der Umsetzung einiger aliphatischer Thioäthercarbonsäuren; diese reagieren in neutraler wässriger Lösung mit Chloramin-T (oder Chloramin-B) schon in der Kälte augenblicklich nebst Ausscheidung von *p*-Toluolsulfonamid.

Untersuchungen von Tananger² und Weibull³ haben ergeben, dass einige aliphatische Thioäthercarbonsäuren, wie z.B. Methylthioessigsäure (I; R = CH₃, Q = CH₂COOH) mit Chloramin-B kein Sulfilimin (Typ II) bilden, bzw. die neben dem Sulfonamid sich bildende Sulfinylcarbonsäure (III) sofort eine weitere Umwandlung erleidet. Es sind jedoch auch solche Sulfinylcarbonsäuren bekannt, die infolge ihrer genügenden Stabilität nach ihrer Entstehung im Reaktionsmedium nicht weiter verändert werden. Oben genannte Forscher haben auch beobachtet, dass aus einigen

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

² A. Tananger, *Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi*, **24A**, No. 10, 1 (1947).

³ B. Weibull, *Arkiv Kemi*, **3**, 171 (1951).

⁴ M. Večeřa und J. Petránek, *Chem. Listy*, **50**, 240 (1956); *Coll. Czech. Chem. Comm.* **21**, 912 (1956).

Thioäthercarbonsäuren, wie z.B. aus Cyclohexylthioessigsäure (I; $R = C_6H_{11}$; $Q = CH_2COOH$) durch Einwirkung von Chloramin-B—neben mehr oder weniger Sulfonamid—ölige, nicht kristallisierbare Produkte entstehen, die auf Grund ihrer Analysendaten als Sulfilimine betrachtet werden können. Diese Produkte sind sehr zersetzlich und können leicht durch Hydrolyse zur entsprechenden Sulfinylcarbonsäure und Sulfonamid zerlegt werden.

TABELLE I

| Thioäthercarbonsäure (I) | Formel (RQS) | Ausbeute an <i>p</i> -Toluolsulfonamid auf Chloramin-T ber. % |
|---|------------------------|--|
| (a) 2.2'-Thiodiessigsäure ⁷ | $S[(CH_2COOH)_2]$ | 100 |
| (b) 3.3'-Thiodipropionsäure ⁷ | $S[(CH_2)_2COOH]_2$ | 92 |
| (c) 2.2'-Thiodiisobuttersäure ⁷ | $S[(C(CH_3)_2COOH)_2]$ | 100 |
| (d) 4.4'-Thiodibuttersäure ⁸ | $S[(CH_2)_3COOH]_2$ | 82 |
| (e) 5.5'-Thiodivaleriansäure ⁷ | $S[(CH_2)_4COOH]_2$ | 62 |
| (f) 6.6'-Thiodicapronsäure ⁷ | $S[(CH_2)_5COOH]_2$ | 57 |
| (g) 9.9'-Thiodipelargonsäure ⁷ | $S[(CH_2)_8COOH]_2$ | 47 |
| (h) †2-Methylthio-benzoessäure ⁸ | $CH_3SC_6H_4COOH$ | 100 |
| (i) *3-Methylthio-benzoessäure ⁵ | $CH_3SC_6H_4COOH$ | 17 |
| (j) *4-Methylthio-benzoessäure ⁸ | $CH_3SC_6H_4COOH$ | 25 |
| (k) †2-Methylthio-phenyllessigsäure ⁸ | $CH_3SC_6H_4CH_2COOH$ | 88 |
| (l) †2.2'-Thiodibenzoessäure ⁹ | $S[C_6H_4COOH]_2$ | 94 |
| (m) *3.3'-Thiodibenzoessäure ⁹ | $S[C_6H_4COOH]_2$ | 17 |
| (n) *4.4'-Thiodibenzoessäure ⁹ | $S[C_6H_4COOH]_2$ | 17 |
| (o) †2.2'-Thiodiphenyllessigsäure ⁸ | $S[C_6H_4CH_2COOH]_2$ | 100 |
| (p) α,α' -Thiodi- <i>o</i> -toluylsäure ⁷ | $S[CH_2C_6H_4COOH]_2$ | 80 |
| (q) α,α' -Thiodi- <i>p</i> -toluylsäure ⁷ | $S[CH_2C_6H_4COOH]_2$ | 47 |
| (r) *Tetrahydrothiophen-2-carbonsäure ⁷ | $S(CH_2)_3CHCOOH$ | 78 |
| (s) Tetrahydrothiophen-3-carbonsäure ⁷ | $S(CH_2)_3CHCOOH$ | 89 |
| (t) <i>cis</i> -Tetrahydrothiophen-2.5-dicarbonssäure ¹⁰ | $S(CH_2)_2(CHCOOH)_2$ | 98 |
| (u) <i>trans</i> -Tetrahydrothiophen-2.5-dicarbonssäure ¹⁰ | $S(CH_2)_2(CHCOOH)_2$ | 98 |
| (v) <i>trans</i> -Tetrahydrothiophen-3.4-dicarbonssäure ¹¹ | $S(CH_2)_2(CHCOOH)_2$ | 97 |
| (w) *Tetrahydrothiopyran-2-carbonsäure ⁷ | $S(CH_2)_2CHCOOH$ | 48 |
| (y) *Tetrahydrothiopyran-3-carbonsäure ⁷ | $S(CH_2)_2CHCOOH$ | 39 |
| (z) *Tetrahydrothiopyran-4-carbonsäure ¹² | $S(CH_2)_4CHCOOH$ | 35 |

Aus den oben aufgezählten Versuchsbefunden könnte man vermuten, das aliphatische Thioäthercarbonsäuren durch Chloramin-T oder Chloramin-B primär zu Sulfilminen umgesetzt werden, die jedoch meistens unbeständig sind und infolge einer Hydrolyse die entsprechende Sulfinylcarbonsäure und Sulfonamid liefern. Nun ist es aber auffallend, dass sich zwei aromatische Derivate, nämlich die 3-Methylthio-benzoessäure und 3-Äthylthio-benzoessäure mit Chloramin-T in guter Ausbeute zu stabilen, gut kristallisierenden Sulfilminen umsetzen.^{5,6} Wir haben gefunden, dass

⁵ S. G. Clarke, J. Kenyon und H. Phillips, *J. Chem. Soc.* 193 (1927).

⁶ J. Holloway, J. Kenyon und H. Phillips, *J. Chem. Soc.* 3004 (1928).

⁷ Á. Kucsman, I. Kapovits, B. Tanács und A. Nemes, *Hung. Acta Chim.* im Druck.

⁸ Á. Kucsman, T. Kremmer, *Hung. Acta Chim.* im Druck.

⁹ Á. Kucsman, I. Kapovits, *Hung. Acta Chim.* im Druck.

¹⁰ A. Fredga, *J. Prakt. Chem.* **150**, 124 (1938).

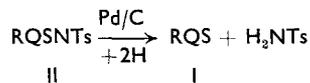
¹¹ G. W. Kilmer, M. D. Armstrong, G. B. Brown und V. du Vigneaud, *J. Biol. Chem.* **145**, 495 (1942).

¹² V. Prelog und E. Cerkovnikov, *Liebigs Ann.* **537**, 216 (1939).

sich im Laufe der Reaktion von 3-Methylthio-benzoesäure mit Chloramin-T in wässriger Lösung (pH 7) eine geringe Menge *p*-Toluolsulfonamids schon in der Kälte bildet und dass diese Menge auch nach zweistündigem Kochen nicht nennenswert anwächst.

Es scheint somit wahrscheinlich, dass bei der Einwirkung von Chloramin-T auf Thioäthercarbonsäuren zwei verschiedene Reaktionen, nämlich eine Sulfilimin-Bildung und eine Oxydation neben einander verlaufen. Zwecks Beantwortung der Frage, wie weit die Struktur die eine oder die andere Reaktionsrichtung beeinflusst, haben wir eine Reihe von Thioäthercarbonsäuren unseren Untersuchungen herangezogen. Die verschiedenen Thioäthercarbonsäuren wurden in neutraler wässriger Lösung mit äquimolaren Mengen von Chloramin-T 2 Stunden am Wasserbad erwärmt, dann das schwerlösliche *p*-Toluolsulfonamid abgesondert und gewogen. In der letzten Spalte der Tabelle 1 ist die auf das angesetzte Chloramin-T berechnete Ausbeute an *p*-Toluolsulfonamid verzeichnet. Diese Zahlen, die wegen der präparativen Verluste als Minimalwerte zu betrachten sind, geben zugleich den Beteiligungsanteil der Oxydationsreaktion an. Beim Umsatz der mit * bezeichneten Thioäthercarbonsäuren liess sich auch das Sulfilimin in kristalliner Form fassen, wodurch auch der Verlauf der Sulfilimin-Bildung unmittelbar bewiesen wurde. Im Falle der mit † bezeichneten Thioäthercarbonsäuren konnten aus dem Reaktionsgut ausser *p*-Toluolsulfonamid die entsprechenden Sulfinylcarbonsäuren isoliert werden.

Es ist bereits bekannt, dass Sulfilimine hydrogenolytisch zu den entsprechenden Thioäthern und Sulfonamiden aufspaltbar sind:¹³



Wir haben an hand des bereits bekannten S.S-*bis*(3-carboxyphenyl)-*N*-*p*-tolylsulfonylsulfinimins⁵ festgestellt, dass diese Spaltbarkeit auch bei den aus Thioäthercarbonsäuren gebildeten Sulfiliminen besteht und haben dann diese Reaktion zum Beweis der Konstitution der aus einigen Thioäthercarbonsäuren (IIj, IIm, IIn) entstandenen Sulfiliminen herangezogen.

Aus den in der Tabelle verzeichneten Versuchsdaten lässt sich für den Verlauf der Reaktion zwischen Thioäthercarbonsäuren und Chloramin-T folgendes feststellen:

(a) Der Beteiligungsanteil der zwei verschiedenen Reaktionsrichtungen ist unabhängig davon, ob die Carboxylgruppe an einen nicht-aromatischen oder aromatischen Rest gebunden ist. Beim Umsatz der aromatischen 2-Methylthio-carbonsäure und 2,2'-Thiodibenzoessäure überwiegt die Oxydationsreaktion ebenso stark wie bei vielen nicht-aromatischen Thioäthercarbonsäuren. Dasselbe trifft auch für die Sulfilimin-Bildung zu: diese Reaktion überwiegt bei der aromatischen 3-Methylthio-carbonsäure, 3,3'- und 4,4'-Thiodibenzoessäure, aber ebenso auch bei der nicht-aromatischen Tetrahydrothiopyran-4-carbonsäure.

(b) Obzwar sich die Oxydierbarkeit in der homologen Reihe der Thioäther-*ω*.*ω*'-dicarbonsäuren mit der Entfernung der Carboxylgruppen verringert, wird der Beteiligungsanteil der zwei verschiedenen Reaktionen durch den induktiven bzw. konjugativen Effekt, den die Carboxylgruppen (bzw. Carboxylatgruppen) durch Vermittlung der Kohlenstoffkette auf das Schwefelatom ausüben, nicht ausschlaggebend beeinflusst. Dies beweist besonders einleuchtend das Verhalten der *m*- und *p*-carboxylierten

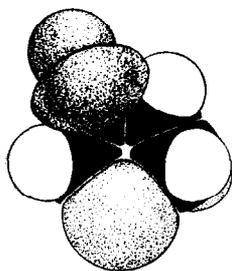
¹³ M. A. McCall, D. S. Tarbell und M. A. Havill, *J. Amer. Chem. Soc.* **73**, 4476 (1951).

Alkylarylsulfide und Diarylsulfide, bei denen der Beteiligungsanteil der Oxydationsreaktion gering ist und ein fast gleiches Mass hat, während sich die isomeren *o*-Carboxy-Derivate grundsätzlich anders verhalten. Bei den letzteren tritt nämlich die Sulfilimin-Bildung zu Gunsten der Oxydationsreaktion fast ganz zurück.

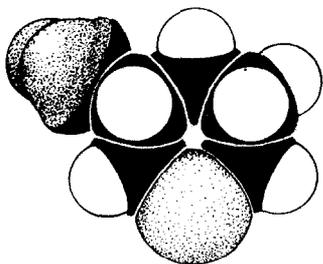
(c) Der Beteiligungsanteil der zwei verschiedenen Reaktionen wird von der *Raumlage*, die die Carboxylgruppen (bzw. Carboxylatgruppen) in Bezug auf das Schwefelatom einnehmen, in ausschlaggebendem Mass beeinflusst. Ist die Carboxylgruppe (bzw. Carboxylatgruppe) in der Nähe des Schwefelatoms fixiert (wie z.B. in der 2-Methylthio-benzoesäure, Tetrahydrothiophen-2-carbonsäure und Tetrahydrothiophen-3-carbonsäure), oder kann diese durch Rotierung des Schwefelatoms stark annähern (wie z.B. in der Thiodiessigsäure und Thiodipropionsäure), so tritt die Oxydationsreaktion in den Vordergrund. Ist jedoch diese nahe Raumlage nicht gesichert (wie z.B. in der 3-Methylthio-benzoesäure, 4-Methylthio-benzoesäure und Tetrahydrothiopyran-4-carbonsäure) so wird die Sulfilimin-Bildung bevorzugt.

In vollem Einklang mit den oben gesagten steht auch der Versuchsbefund, dass im Verhalten der *o*-substituierten Verbindungen kein Unterschied besteht, abhängig davon, ob die Carboxylgruppe unmittelbar, oder durch Vermittlung einer Methylengruppe an den aromatischen Ring gebunden ist: 2-Methylthio-benzoesäure und 2-Methylthio-phenylessigsäure, weiterhin 2,2'-Thiodibenzoesäure und 2,2'-Thiodiphenylessigsäure unterliegen beim Umsatz mit Chloramin-T stark vorwiegend, bzw. ausschliesslich der Oxydationsreaktion.

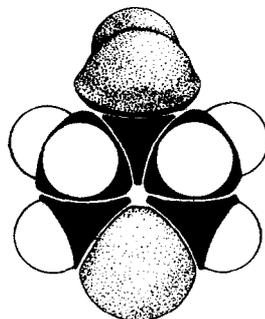
Ein weiterer Beweis dessen, welche ausschlaggebende Bedeutung die relative Lage des Schwefelatoms und der Carboxylgruppe für den Beteiligungsanteil der zwei verschiedenen Reaktionen hat, lässt sich durch Vergleich der Konstellation der Tetrahydrothiophen-3-carbonsäure und der Tetrahydrothiopyran-3-carbonsäure herbeiführen. In der ersteren ist die Carboxylgruppe verhältnismässig recht nahe zum Schwefelatom fixiert (IV), hingegen ist die äquatorial gebundene Carboxylgruppe der Tetrahydrothiopyran-3-carbonsäure viel weiter entfernt (V); dem entsprechend beträgt der Beteiligungsanteil der Oxydationsreaktion bei diesen zwei Thioäthern 89. bzw. 39%. Nun ist die Raumlage der Carboxylgruppe in der Tetrahydrothiopyran-3- und -4-carbonsäure (VI) ganz analog. Es ist somit verständlich, dass diese zwei Thioäther durch Chloramin-T fast in gleichem Mass oxydiert werden (39. bzw. 37%).



IV



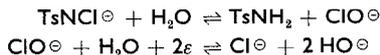
V



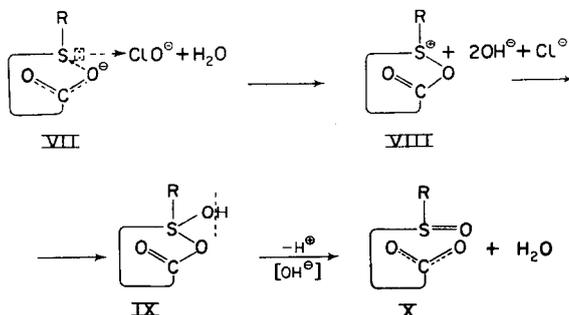
VI

Es drängt sich nun die Frage auf, weshalb die enge Nähe der Carboxyl- bzw. Carboxylatgruppe zum Schwefelatom die Oxydierbarkeit des letzteren erleichtert.

Man kann annehmen, dass durch diese Raumlage die Fähigkeit des Schwefelatoms Elektronen abzugeben gesteigert wird; wie bekannt,¹⁴ begünstigt die Erleichterung der Elektronenabgabe den Verlauf der Oxydationsreaktion. Nach Untersuchungen von Afanas'ev¹⁵ ist die Oxydationswirkung von Chloramin-T in neutraler wässriger Lösung so zu deuten, dass das bei der Hydrolyse entstehende Hypochlorit-Anion mit Wasser nebst Aufnahme von zwei Elektronen ein Chlorid-Anion und zwei Hydroxyl-Anionen liefert:



Bei der Oxydation von Thioäthercarbonsäuren (VII) kommt die Rolle des Elektronendonors dem Schwefelatom zu. Die infolge der Elektronenabgabe entstandene positive Ladung des Schwefelatoms wird durch die räumliche Nähe der Carboxylatgruppe teilweise kompensiert, das Übergangsprodukt (VIII) ist somit verhältnismässig stabil.* Die Schlussreaktion wird durch eine nucleophile Anlagerung des Hydroxyl-Anions an das positiv geladene Schwefelatom eingeleitet (VIII → IX), worauf durch Ablösung eines Protons die Sulfinylcarbonsäure (X) entsteht.



VERSUCHSTEIL

Umsetzung der Thioäthercarbonsäuren (Ia–Iz) mit Chloramin-T. Allgemeine Arbeitsweise. Die Untersuchung der Reaktion der in der Tabelle verzeichneten Thioäthercarbonsäuren mit Chloramin-T wurde im allgemeinen folgend durchgeführt. Es wurden 0,005 Mol. der Thioäthercarbonsäure in einer Lösung von 0,005 Mol. (bei Dicarbonsäuren 0,01 Mol.) Kaliumhydrogencarbonat in 5 ml Wasser gelöst, dann mit einer Lösung von 0,005 Mol. Chloramin-T in 5 ml Wasser vermischt. Nebst Selbsterwärmung war eine Ausscheidung von *p*-Toluolsulfonamid zu beobachten. Man erwärmte 2 Stunden am Wasserbad, † kühlte danach bis 0° ab und filtrierte nach einigem Stehen das ausgeschiedene *p*-Toluolsulfonamid (Schmp. 137°) ab. Durch zweimaliges Ausschütteln der Lösung mit je 15 ml Essigester und Eindampfen des mit Magnesiumsulfat getrockneten Auszuges liess sich das restliche *p*-Toluolsulfonamid herausgewinnen. Der wässrige Anteil wurde mit 2 ml (im Falle von Dicarbonsäuren mit 4 ml) 3*n*-Salzsäure angesäuert, dann das Gemisch zwecks Entfernung der Zersetzungsprodukte des unreactierten Chloramin-T—nach einer Neutralisierung mit 0,007 bzw. 0,014 Mol. Kaliumhydrogencarbonat—mit Essigester abermals ausgeschüttelt. Zum Schluss wurden die carbonsäureartige Produkte aus ihren Salzen durch Ansäuern der Lösung mit 2,5 bzw. 5 ml

* An Hand andersartiger Untersuchungen haben auch Bordwell und Pitt¹⁶ ein ähnliches Übergangsprodukt angenommen.

† Üblicherweise wird bei der Umsetzung von Thioäthern zu Sulfilimin das Reaktionsgemisch erwärmt. Die Reaktion der Thioäther-carbonsäuren mit Chloramin-T verläuft schon in der Kälte, so dass ein Erwärmen praktisch nicht nötig wäre.

¹⁴ G. Modena und L. Maioli, *Gazz. Chim. Ital.* **87**, 1306 (1957).

¹⁵ B. N. Afanas'ev, *J. Phys. Chem. (U.S.S.R.)* **22**, 429 (1948).

¹⁶ F. G. Bordwell und B. M. Pitt, *J. Amer. Chem. Soc.* **77**, 572 (1955).

3n-Salzsäure wiederum freigesetzt. Die weitere Verarbeitung des Reaktionsgutes war jeweils der umgesetzten Thioäthercarbonsäure angepasst.

Reaktion der 2.2'-Thiodiisobuttersäure (Ic) mit Chloramin-T. Das nach der allgemeinen Arbeitsweise vorbehandelte und angesäuerte Reaktionsgemisch wurde dreimal mit insgesamt 30 ml Essigester ausgeschüttelt. Nach Eindampfen der mit Magnesiumsulfat getrockneten Essigester-Lösung blieb ein gelbes Öl (0,63 g) zurück, das in 2 ml heissem Essigester aufgenommen wurde. Nach dem Abkühlen der filtrierten Lösung setzte sofort eine Ausscheidung farbloser Kristalle ein, die abgesondert und mit 0,2 ml Essigester gewaschen wurden. Das Produkt wog trocken 0,2 g und schmolz bei 198–199°. Laut Schmp. und Analysendaten ist dieses Produkt die 2.2'-Dithiodiisobuttersäure, deren angegebener¹⁷ Schmp. 197–198° beträgt.

$C_8H_{14}O_4S_2$ (238,41). Ber.: C, 40,3; H, 5,9; S, 26,9. Gef.: C, 40,1; H, 5,7; S, 26,7%. Mann kann annehmen, dass dieses Produkt aus der vorübergehend geibildeten 2.2'-Sulfinyl-diisobuttersäure (IIIc) entstanden ist, da zwischen den Hydrolyseprodukten von Sulfoxydcarbonensäuren und Sulfoxyddicarbonensäuren fallweise auch disulfidartige Verbindungen gefunden wurden.^{2,3}

2-Methylsulfinyl-benzoesäure (IIIh). (a) Man extrahierte das angesäuerte Reaktionsgemisch, das bei der Umsetzung von 2-Methylthio-benzoesäure mit Chloramin-T gewonnen und nach der allgemeinen Arbeitsweise verarbeitet wurde, mit 50 ml Essigester im Apparat. Die mit Magnesiumsulfat getrocknete Lösung lieferte nach dem Eindampfen ein schwach rosa gefärbtes Kristallpulver vom Schmp. 166–167° (u. Aufschäumen). Nach einmaligem Umkristallisieren aus 4,5 ml Wasser (Tierkohle) wurde ein farbloses, analysenreines Produkt gewonnen. Schmp. 172° (u. Aufschäumen).

$C_8H_8O_3S$ (184,20). Ber.: C, 52,2; H, 4,4%; S, 17,4%; Äquivalentgew., 184,2. Gef.: C, 52,0; H, 4,4; S, 17,6%; Äquivalentgew., 191.

Eine Mischprobe mit dem nach (b) (s. unten) gewonnenen Produkt zeigte keine Schmelzpunktdepression, hingegen schmolz ein mit dem Ausgangsprodukt (Schmp. 170–171°) bereitetes Gemisch schon bei 150° vollständig.

(b) Dass das nach (a) gewonnene Produkt wahrlich die 2-Methylsulfinyl-benzoesäure darstellt, liess sich durch ihre folgende Herstellungsart beweisen: 0,84 g (0,005 Mol.) 2-Methylthio-benzoesäure wurden mit 6 ml Eissessig und 0,70 g (0,00515 Mol.) 25,6%-igem Wasserstoffperoxyd 24 Stunden am Wasserbad erwärmt. Nach dem Eindampfen der entstandenen gelben Lösung bei Unterdruck blieb ein öliger Rückstand zurück, der aus 4,5 ml Wasser einmal umgelöst (Tierkohle) schwach gelbe Kristalle lieferte (0,40 g, 44% d. Th.), die bei 162–167° unter Aufschäumen schmolzen. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Wasser wurde der Schmp. von 172° erreicht.

Hydrogenolyse des S-Methyl-S-(3-carboxy-phenyl)-N-p-tolylsulfonyl-sulfilimin (IIIi). Dieses Sulfilimin wurde nach Clarke, Kenyon und Phillips⁹ hergestellt. 0,34 g (0,001 Mol.) der Substanz in 20 ml Äthanol wurden nach Zusatz von 0,2 g 10%-iger Palladium-Tierkohle der Hydrogenolyse unterworfen. Die Wasserstoffaufnahme war in 30 Minuten beendet und betrug den theoretischen Wert (24 ml). Der nach dem Eindampfen des Filtrats gewonnene Rückstand (0,30 g) wurde in einem Gemisch von 6 ml Essigester und 6 ml 4%-iger Kaliumhydrogencarbonat-Lösung aufgenommen. Die Essigester-Lösung lieferte nach dem Eindampfen 0,17 g (99% d. Th.) *p*-Toluolsulfonamid vom Schmp. 136°. Durch Ansäuern des wässrigen Anteils mit 2 ml 20%-iger Salzsäure liess sich aus ihrem Salz die 3-Methylthio-benzoesäure freisetzen, die als kristalliner Niederschlag anfiel und trocken 0,09 g (54% d. Th.) wog. Das Produkt schmolz allein und mit einem authentischen Präparat vermischt Präparat bei 191–192°.

S-Methyl-S-(4-carboxy-phenyl)-N-p-tolylsulfonyl-sulfilimin (IIIj). Das nach der allgemeinen Arbeitsweise aus 4-Methylthio-benzoesäure (Ij) und Chloramin-T gewonnene und verarbeitete Reaktionsgemisch lieferte nach dem Ansäuern ein schwach gelbes Öl, das sich in der Kälte zu einem farblosen Kristallprodukt zerreiben liess. Die mit 10 ml Wasser am Filter gewaschene Substanz wog nach dem Trocknen 1,25 g (74% d. Th.) und schmolz bei 189°. Nach einmaligem Umlösen aus 12 ml Alkohol stieg der Schmp. auf 191° (1,1 g). Zur Analyse wurde eine Probe aus Alkohol noch zweimal umkristallisiert; Schmp. 192–193°.

$C_{14}H_{14}O_3NS_2(COOH)$ (337,40). Ber.: C, 53,4; H, 4,5%; Äquivalentgew., 332,6. Gef.: C, 53,6; H, 4,7%; Äquivalentgew., 336.

Bei der Hydrogenolyse, die auf oben beschriebene Art durchgeführt wurde, lieferten 0,34 g des Produktes 0,17 g (99% d. Th.) *p*-Toluolsulfonamid (Schmp. 136°) und 0,1 g (60% d. Th.) 4-Methylthio-benzoesäure (Schmp. 191–192°).

¹⁷ T. S. Price und D. F. Twiss, *J. Chem. Soc.* **95**, 1053 (1909).

2-Methylsulfinyl-phenylelessigsäure (IIIk). Das Reaktionsgemisch, das nach der allgemeinen Arbeitsweise beim Umsatz von 2-Methylthio-phenylelessigsäure und Chloramin-T gewonnen und verarbeitet wurde, wurde nach dem Ansäuern mit 50 ml Essigester im Apparat extrahiert. Nach Eindampfen der mit Magnesiumsulfat getrockneten Essigester-Lösung blieben 0,87 g eines festen Rückstandes zurück, der nach einmaligem Umlösen aus 17 ml 20%-igem Alkohol 0,42 g farbloser Kristalle vom Schmp. 134–135° lieferte. Nach wiederholtem Umlösen aus 2,5 ml Alkohol wurde ein analysenreines Produkt vom Schmp. 145–147° gewonnen.

$C_9H_{10}O_3S$ (198,23). Ber.: C, 54,5; H, 5,1. Gef.: C, 54,4; H, 5,0%.

2,2'-Sulfinyldibenzoessäure (III). Das beim üblichen Umsatz von 2,2'-Thiodibenzoessäure mit Chloramin-T gewonnene und entsprechend vorbehandelte Gemisch lieferte nach dem Ansäuern ein gelbliches Öl, das alsbald zu weissen Nadeln erstarrte. Das mit Wasser gewaschene Produkt wog trocken 1,35 g (34% d. Th.) und schmolz nebst Braunfärbung bei 295°. Nach einmaligem Umkristallisieren aus 22 ml Eisessig wurden 0,92 g schneeweisser Nadeln gewonnen, die mit der Literaturangabe¹⁸ übereinstimmend nebst Vergilbung bei 312° schmolzen.

$C_{12}H_8OS(COOH)_2$ (290,28). Äquivalentgew. Ber.: 145,1. Gef.: 143.

S,S'-bis-(3-Carboxy-phenyl)-N-p-tolylsulfonyl-sulfilimin (IIm). Das beim üblichen Umsatz von 3,3'-Thiodibenzoessäure (Im) mit Chloramin-T gewonnene und verarbeitete Gemisch lieferte beim Ansäuern ein klebriges Produkt. Es wurde mit Benzol übergossen, dann das Gemisch bei Unterdruck eingedampft, wobei 1,9 g eines kristallinen Produktes zurückblieben. Dieses zersetzt sich bei 108° unter Gasentwicklung. Da Versuche, durch Kristallisation ein analysenreines Produkt zu gewinnen, scheiterten, wurde zwecks Beweis der Struktur eine Hydrogenolyse (s. unten) durchgeführt. Sie lieferte erwartungsgemäss 3,3'-Thiodibenzoessäure und *p*-Toluolsulfonamid, womit die Struktur IIm bewiesen ist.

Die Hydrogenolyse von 0,22 g (0,005 Mol.) des kristallinen Rohproduktes, die in 10 ml Äthanol und in Anwesenheit von 0,1 g 10%-iger Palladium-Tierkohle durchgeführt wurde, lieferte bei der üblichen Aufarbeitung des Gemisches 0,085 g (99% d. Th.) *p*-Toluolsulfonamid (Schmp. 136°) und 0,06 g (44% d. Th.) 3,3'-Thiodibenzoessäure vom Schmp. 276°.

S,S'-bis-(4-Carboxy-phenyl)-N-p-tolylsulfonyl-sulfilimin (IIn). Beim Ansäuern des Reaktionsgemisches, das bei der üblichen Umsetzung von 4,4'-Thiodibenzoessäure (In) mit Chloramin-T gewonnen und entsprechend vorbereitet worden war, fiel ein klebriges Produkt an. Dieses wurde mit Benzol übergossen, dann das Gemisch eingedampft, wobei ein kristallines Produkt zurückblieb, das sich aus 13 ml 50%-igem Alkohol umkristallisieren liess. Die am Wasserbad getrocknete Substanz wog 1,3 g (60% d. Th.) und schmolz bei 221°. Nach längerem Trocknen in der Pistole über Phosphorperoxyd bei 80° stieg der Schmp. auf 244°. Beim Erhitzen über den Schmp. zersetzt sich die Substanz nebst Braunfärbung und Gasentwicklung.

$C_{21}H_{17}O_6NS_2$ (443,47). Ber.: C, 56,9; H, 3,9. Gef.: C, 57,3; H, 3,9%.

Die Hydrogenolyse von 0,22 g (0,0005 Mol.) des Sulfilimins, die in 10 ml Äthanol nach Zusatz von 0,1 g 10%-iger Palladium-Tierkohle durchgeführt wurde, ergab bei der üblichen Verarbeitung des Gemisches 0,085 g (99% d. Th.) *p*-Toluolsulfonamid (Schmp. 136°) und 0,05 g (37% d. Th.) 4,4'-Thiodibenzoessäure vom Schmp. 295–300°.

2,2'-Sulfinyldiphenylelessigsäure (IIIo). Beim Ansäuern des nach der üblichen Umsetzung von 0,1 g (0,0003 Mol.) 2,2'-Thiodiphenylelessigsäure (Io) mit Chloramin-T gewonnenen, entsprechend vorbehandelten Gemisches fiel ein gelbliches Öl an, das durch andauerndes Verreiben zu schwachgelben Kristallen zerfiel. Das mit Wasser gewaschene Kristallgut wog nach dem Trocknen 0,09 g und schmolz bei 170–172°, nach einmaligem Umkristallisieren aus Wasser bei 172–175°. Eine Mischprobe mit der Ausgangssubstanz vom Schmp. 165–170° schmolz unscharf bei 148–154°.

$C_{16}H_{14}O_5S$ (318,3). Ber.: C, 60,4; H, 4,4. Gef.: C, 60,5; H, 4,6%.

S,S'-(1-Carboxy-tetramethylen)-N-p-tolylsulfonyl-sulfilimin (IIr). Das beim üblichen Umsatz von Tetrahydrothiophen-2-carbonsäure und Chloramin-T gewonnene, entsprechend vorbereitete Gemisch lieferte nach dem Ansäuern ein Öl, das in Kürze kristallin erstarrte. Das mit Wasser gewaschene Produkt wog nach dem Trocknen 0,24 g (16% d. Th.). Schmp. 99°.

$C_{11}H_{14}O_2S_2N$ (301,37). Ber.: C, 47,8; H, 5,0%; Äquivalentgew., 301,3. Gef.: C, 48,1; H, 5,3%; Äquivalentgew., 309%.

S,S'-(1-Carboxy-pentamethylen)-N-p-tolylsulfonyl-sulfilimin (IIw). Das nach der allgemeinen Arbeitsweise beim Umsatz von Tetrahydrothiopyran-2-carbonsäure (Iw) mit Chloramin-T gewonnene

¹⁸ W. Wachter, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **26**, 1744 (1893).

und behandelte Reaktionsgemisch lieferte nach dem Ansäuern ein Öl, das in drei Anteilen mit insgesamt 45 ml Essigester ausgezogen wurde. Nach dem Eindampfen der Lösung liess sich das rückständige Öl mit Äther zu Kristallen verreiben. Schmp. 108–109° (Zers.). Das zersetzliche Produkt liess sich nicht durch Kristallisation in analysenreinen Zustand bringen. Das Äquivalentgewicht betrug 293, anstatt des berechneten 315,3.

S,S-(2-Carboxy-pentamethylen)-*N*-*p*-tolylsulfonyl-sulfilimin (IIy). Beim Ansäuern des Reaktionsgemisches, das bei der üblichen Umsetzung von 0,44 g (0,0003 Mol.) Tetrahydrothiopyran-3-carbonsäure (Iy) mit Chloramin-T gewonnen und entsprechend vorbehandelt worden war, schied ein Öl aus, das mit 30 ml Essigester ausgezogen wurde. Das beim Eindampfen der Lösung zurückgebliebene Öl (0,57 g) zerfiel beim Verreiben mit Äther zu Kristallen. Schmp. 133–136° (Zers.). Wegen seiner Zersetzlichkeit konnte das Produkt durch Kristallisierung nicht weiter gereinigt werden. Das Äquivalentgewicht des Rohproduktes betrug nur 254, anstatt des berechneten 315,3.

S,S-(3-Carboxy-pentamethylen)-*N*-*p*-tolylsulfonyl-sulfilimin (IIz). Das nach der allgemeinen Arbeitsweise beim Umsatz von Tetrahydrothiopyran-4-carbonsäure mit Chloramin-T gewonnene, entsprechend vorbereitete Gemisch lieferte nach dem Ansäuern ein schnell erstarrendes Öl. Das mit Wasser gewaschene und nachher im Vakuumexsiccator bei Raumtemperatur getrocknete Produkt wog 1,03 g (65% d. Th.) und schmolz bei 95–98°; ebenda schmolz das aus Wasser umkristallisierte Produkt. Dieses enthält Kristallwasser, das in der Pistole bei 60° über Phosphorpentoxyd allmählich abgegeben wird. Ein so gewonnenes, verwittertes Kristallprodukt schmolz bei 149–151° und war analysenrein.

$C_{12}H_{16}O_2NS_2(COOH)$ (315,3). Ber.: C, 49,5; H, 5,4; S, 20,3%; Äquivalentgew., 315,3. Gef.: C, 49,4; H, 5,6; S, 20,4%; Äquivalentgew., 313.

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.