

über Natriumsulfat getrocknet und im Vak. über eine *Raschig*-Kolonne fraktioniert. Sdp. I: 82 bis 85° (19 Torr) 42,6 g; II: 85 bis 88° (18 Torr) 77,2 g; III: 88 bis 96° (18 Torr) 109,0 g.

Über die Reduktion von Sulfosäurederivaten mit Bromwasserstoff.

(Kurze Mitteilung.)

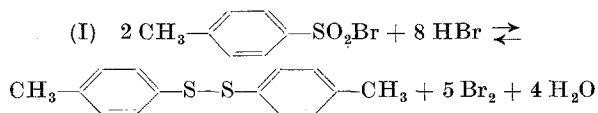
Von

D. Klamann und G. Hofbauer.

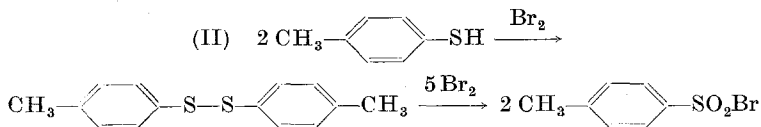
Aus dem Institut für organisch-chemische Technologie der
Technischen Hochschule Wien.

(Eingelangt am 16. Okt. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 30. Okt. 1952.)

Im Zusammenhang mit Untersuchungen über die Einwirkung von Säuren auf Sulfamide waren wir vor einiger Zeit gezwungen, die Reaktionsweise von Bromwasserstoff mit Sulfosäurederivaten zu studieren. Nach Arbeiten von *Ohle* und Mitarb.¹ soll bei der Einwirkung von Bromwasserstoff auf Arylsulfohalogenide in Eisessiglösung glatte Reduktion zum entsprechenden Diaryldisulfid eintreten (I). Diese Reaktion erschien uns in der von *Ohle*¹ angegebenen Form zweifelhaft, da



einerseits p-Thiokresol im gleichen Lösungsmittel durch Brom über das Disulfid zum Sulfobromid oxydiert werden kann (II) und der hierbei gebildete Bromwasserstoff offenbar nicht hindernd wirkt² und anderseits *K. Fries* und *G. Schürmann*³ angeben, daß sich unter anderem Sulfochloride durch Bromwasserstoff „unter keinen Bedingungen“



reduzieren ließen. Da aber eine eindeutige Klärung dieser Frage für unsere Untersuchungen über Sulfamide notwendig war, haben wir das

¹ *H. Ohle*, *H. Friedeberg* und *G. Haeseler*, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 2311 (1936). — *H. Ohle* und *G. Haeseler*, ebenda **69**, 2324 (1936).

² *Th. Zincke* und *W. Frohneberg*, Ber. dtsch. chem. Ges. **42**, 2722 (1909); **43**, 837 (1910).

³ Ber. dtsch. chem. Ges. **47**, 1195 (1914).

Verhalten von Sulfohalogeniden in Gegenwart von Bromwasserstoff studiert⁴.

Tatsächlich ließ sich z. B. p-Toluolsulfochlorid bei normaler Temperatur durch Bromwasserstoff allein nicht reduzieren. Erst bei Anwesenheit eines Akzeptors für das gemäß Gl. I entstehende Brom verlief die Reduktion nicht nur bei Raumtemperatur in Abwesenheit von Wasser, sondern auch mit wäßriger Bromwasserstoffsäure in der Siedehitze glatt bis zum Di-p-tolyldisulfid. Als Bromakzeptor verwendeten wir im Hinblick auf unsere Untersuchungen über Sulfamide N-Monoäthylanilin, das hierbei in p-Brom-N-äthylanilin übergeführt wurde. Ebenso konnte aber z. B. auch Phenol benutzt werden, das in die entsprechenden Bromphenole überging.

Durch diese Versuche wurde nachgewiesen, daß bei der Reduktion von Sulfohalogeniden mit Bromwasserstoff ein Gleichgewicht herrscht (I), das unter normalen Bedingungen weitgehend auf der Seite des Sulfohalogenids liegt und erst durch Entfernen des Broms in Richtung auf das Disulfid verschoben wird. Durch dieses Ergebnis werden die Annahme von *Ohle* und Mitarb.¹ richtiggestellt und die Angaben von *Fries* und *Schürmann*³ dahingehend ergänzt, daß die Reduktion von Sulfochloriden mit Bromwasserstoff durch Zugabe von Bromakzeptoren ermöglicht wird. Auch Natriumsulfit dürfte weitgehend in dieser Weise wirken⁴.

Experimenteller Teil.

3 g p-Toluolsulfochlorid wurden in 10 ccm einer 32%igen Lösung von HBr in Eisessig gelöst und 32 Std. bei Raumtemp. belassen. Die nach Zusatz von Wasser ausgefallenen Kristalle wurden in Äther aufgenommen, gewaschen, getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. 2,9 g p-Toluolsulfochlorid (Schmp. 69°) wurden wiedergewonnen. Die qualitative Prüfung auf Disulfid fiel negativ aus.

3,8 g N-Monoäthylanilin wurden zu 19 ccm der HBr-Eisessiglösung hinzugefügt und dann 3 g p-Toluolsulfochlorid zugesetzt. Nach 25stündigem Stehen wie oben wurde analog aufgearbeitet. In den gewonnenen Kristallen wurde nach der Methode von *Drahowzal-Klamann*⁵ mit wasserhaltigem Pyridin der Sulfochloridgehalt bestimmt, in gleicher Weise danach das

⁴ Die Reduktion von Sulfochloriden mit Bromwasserstoff in Gegenwart von Natriumsulfit (*F. Challenger, S. A. Miller und G. M. Gibson, J. chem. Soc. London 1948, 769*) konnten wir für unsere Untersuchungen nicht als Beweis heranziehen, da bekannt ist, daß Sulfochloride durch Natriumsulfit zur Sulfinsäure reduziert werden. [*C. W. Blomstrand, Ber. dtsch. chem. Ges. 3, 957 (1870).* — *H. Limpricht, ebenda 25, 75 (1892)*]. Es war daher zunächst nicht zu entscheiden, ob der Bromwasserstoff in diesem Falle erst sekundär auf die durch Einwirkung des Sulfits primär gebildete Sulfinsäure reduzierend wirkt³ oder ob das Sulfit nur als Bromakzeptor dient.

⁵ *F. Drahowzal und D. Klamann, Mh. Chem. 82, 470 (1951).* — *D. Klamann und F. Drahowzal, ebenda 83, 468 (1952).* — *D. Klamann, ebenda 83, 719 (1952).*

Sulfochlorid in der Gesamtmenge verseift und so das Di-p-tolyldisulfid rein gewonnen: 0,8 g (Schmp. 46°; 41,5% d. Th.). 52,4% des Sulfochlorids lagen unverändert vor. 21,2% des Äthylanilins waren in p-Brom-N-äthylanilin übergeführt worden. (Sdp.₁₁: 135 bis 136°; n_D^{20} : 1,5958; Schmp. 12°.)

$C_8H_{10}NBr$ ($M = 200,08$). Ber. Br 39,94. Gef. Br 39,84.

7,3 g N-Monoäthylanilin wurden in 30 ccm wäbr. HBr (47%) gelöst und nach Zugabe von 5,8 g p-Toluolsulfochlorid 6 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Aufarbeitung wie oben. 1,4 g Di-p-tolyldisulfid (Schmp. 46°; 38% d. Th.). 59% des N-Äthylanilins wurden unverändert wiedergewonnen, während 29,6% als p-Brom-N-äthylanilin isoliert werden konnten.

Unter analogen Bedingungen wurde aus wäbr. HBr und N-Äthylanilin allein erwartungsgemäß kein Bromäthylanilin gebildet.

Nachtrag zu unserer Arbeit: Über das angebliche β -(2-Chinolyl)-äthylamin von R. Hupe und A. Schrammer.

(Kurze Mitteilung.)

Von

K. Eiter und E. Mrazek.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 14. Nov. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 27. Nov. 1952.)

Vor kurzer Zeit hatten wir¹ über die Konstitution eines Körpers berichtet, der von R. Hupe und A. Schrammer² bei der katalytischen Reduktion des Chinolyl-2-acetaldehyds erhalten und von diesen Autoren fälschlich als β -(2-Chinolyl)-äthylamin angesehen wurde. Nun haben R. B. Woodward und Edmund C. Kornfeld³ in einer Publikation, welche leider erst jetzt zu unserer Kenntnis gelangte, gezeigt, daß bei der Einwirkung von Lauge auf Chinaldin-chloral und Oxydation des entstehenden Produktes infolge eines komplizierten Umlagerungsmechanismus nicht, wie A. Einhorn⁴, A. Einhorn und P. Sherman⁵, W. Borsche und R. Mantuffel⁶, R. Hupe und A. Schrammer² angenommen hatten, Chinolyl-2-acetaldehyd, sondern 3-Acetyl-chinolin entsteht. Den eindeutigen Konstitutionsbeweis dieses 3-Acetyl-chinolins sehen wir allerdings in einer Synthese, die B. K. Nandi⁷, ausgehend vom Chinolin-3-carbonsäure-ester, durchgeführt hat.

¹ Mh. Chem. **83**, 926 (1952).

² Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **177**, 315 (1928).

³ J. Amer. chem. Soc. **70**, 2508 (1948).

⁴ Ber. dtsch. chem. Ges. **19**, 904 (1886).

⁵ Liebigs Ann. Chem. **287**, 38 (1895).

⁶ Liebigs Ann. Chem. **526**, 22 (1936).

⁷ J. Indian Inst. Sci., Sect. A **12**, 1 (1940).