

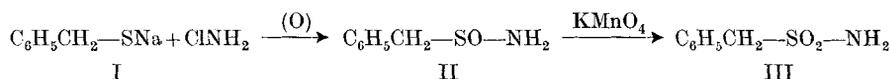
9. Über Benzylsulfonamid

von H. Seiler und H. Erlenmeyer.

(13. XI. 56.)

Die N-S-Bindung kann entsprechend den verschiedenen Oxydationsstufen der beiden Elemente in sehr verschiedenartigen Verbindungstypen auftreten. In der folgenden Mitteilung soll über erste Versuche, die wir im Zusammenhang mit systematischen Untersuchungen in diesem Gebiet unternommen haben, berichtet werden.

Da insbesondere einfache N-S-Verbindungen der aliphatischen Reihe noch nicht bekannt waren, interessierten wir uns zuerst für die Darstellung von Benzylderivaten, in der Annahme, dass diese leichter fassbar sein dürften als rein aliphatische Verbindungen.



Wir setzten Natriumbenzylmercaptid (I) mit Chloramin¹⁾ um, in der Hoffnung, so zu Benzylsulfenamid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SNH}_2$, zu gelangen. Als Reaktionsprodukt erhielten wir jedoch das ebenfalls noch unbekannte Benzylsulfonamid (II)²⁾ neben Dibenzyl-disulfid. Weitere Oxydation von II mit Kaliumpermanganat ergab in guter Ausbeute das auf anderem Wege von verschiedenen Autoren erhaltene Benzylsulfonamid (III)³⁾.

Reaktion von Benzylmercaptan mit Chloramin. Zur Darstellung von Chloramin⁴⁾ liess man 100 cm³ 1,8-m. NaOCl-Lösung mit 300 cm³ 2-n. NH₃ 1 Std. bei -15° stehen. Diese Chloramin-Lösung wurde direkt unter Eiskühlung zu einer Lösung von 22,3 cm³ Benzylmercaptan in alkoholischer Natronlauge (7,2 g NaOH und 300 cm³ Äthanol) gegeben. Man liess das Gemisch unter Rühren über Nacht bei Zimmertemperatur stehen, wobei Dibenzyl-disulfid als kristalliner Niederschlag ausfiel. Von diesem wurde abfiltriert (13,7 g entspr. 70,7% d. Th., Smp. 69—70°). Das Filtrat wurde im Vakuum vom Alkohol befreit und dann in einem *Kutscher-Stuedel*-Extraktionsapparat mit Äther extrahiert. Der ätherische Extrakt wurde getrocknet und bei Normaldruck eingedampft. Der feste Rückstand lieferte aus Aceton 3,2 g (10,8%) Benzylsulfonamid (II) in farblosen Blättchen vom Smp. 124°.

$\text{C}_7\text{H}_9\text{ONS}$	Ber. C 54,17	H 5,84	N 9,02	S 20,65%
	Gef. „ 54,34	„ 5,89	„ 8,90	„ 20,95%

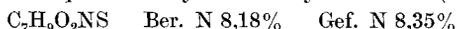
¹⁾ Vgl. auch *K. Hoegerle & H. Erlenmeyer*, *Helv.* **39**, 1203 (1956).

²⁾ S. a. die Versuche von *H. Baganz & H. Kessler*, *Chem. Ber.* **88**, 1995 (1955). Zum Reaktionsmechanismus vgl. auch *E. L. Carr, E. P. Smith & G. Alliger*, *J. org. Chemistry* **14**, 921 (1949).

³⁾ Vgl. *Beilstein* **11**, 117, I, 32, II, 73.

⁴⁾ *R. A. Rowe & L. F. Audrieth*, *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 563 (1956).

Das so erhaltene Benzylsulfonamid wurde in wässrigem Aceton mit festem Kaliumpermanganat versetzt, bis keine Entfärbung mehr stattfand. Nach Filtration vom Braunstein wurde das Aceton im Vakuum entfernt und das verbleibende Reaktionsgemisch mehrmals mit Äther extrahiert. Der Ätherrückstand wurde aus Alkohol-Wasser umkristallisiert. Man erhielt in sehr guter Ausbeute farblose Nadeln vom Smp. 100–101°, die sich auf Grund vom Smp. und Analyse als Benzylsulfonamid (III) erwiesen.



Die Mikroanalysen verdanken wir dem Mikrolabor der Organisch-Chemischen Anstalt (*E. Thommen*).

SUMMARY.

The reaction of chloramine with an alkaline solution of benzyl mercaptan yielded benzylsulfonamide.

Anstalt für anorganische Chemie der Universität Basel.

10. Raman-Spektrum, Normalkoordinatenanalyse und thermodynamische Eigenschaften von Trimethylenoxyd. II

von R. F. Zürcher und Hs. H. Günthard.

(21. XI. 56.)

1. Einleitung.

Vor einiger Zeit berichteten wir über die Ergebnisse der Untersuchung der Schwingungsspektren und thermodynamischen Eigenschaften von Trimethylenoxyd¹). Wir gingen in jener Untersuchung von geometrischen Moleküldaten aus, die aus Elektronenbeugungsversuchen gewonnen wurden und auf die Annahme der Molekel-Symmetrie C_{2v} basiert waren. Ferner benützten wir in (I) für die Analyse des *Ramans*-Spektrums Polarisationsmessungen von *Kohlrausch*²).

In der Zwischenzeit führten wir eine eingehende Untersuchung des Polarisationszustandes der *Raman*-Linien des flüssigen Trimethylenoxyds durch. Zudem wurde eine Untersuchung des Mikrowellenspektrums dieser Molekel bekannt³).

Aus der Analyse des Mikrowellenspektrums ergab sich die Kenntnis genauerer Werte für die Trägheitsmomente der Molekel im Grundzustand. Diese letzteren zeigen, dass, entgegen der aus dem in I angenommenen Molekelmodell folgenden Ungleichung für die Trägheitsmomente $I_{xx} < I_{zz} < I_{yy}$, die Grössenfolge $I_{zz} < I_{xx} < I_{yy}$ richtig ist. Hingegen bestätigte das Mikrowellenspektrum die in (I) angenom-

¹) R. F. Zürcher & Hs. H. Günthard, *Helv.* **38**, 849 (1955), im Folgenden als (I) bezeichnet. Auch (II) ist Teil der Promotionsarbeit von R. F. Zürcher, Dissertation ETH., Zürich 1956.

²) K. W. F. Kohlrausch & A. W. Reitz, *Z. physikal. Chem. (B)* **45**, 249 (1940).

³) J. Fernandez, R. J. Myers & W. D. Gwinn, *J. chem. Phys.* **23**, 758 (1955).