

# ANGEWANDTE CHEMIE

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

79. JAHRGANG

NR. 3 · SEITE 109–160

7. FEBRUAR 1967

## Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie V<sup>11</sup>

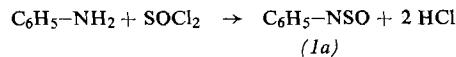
### Organische Synthesen mit Imiden des Schwefeldioxids

von G. KRESZE UND W. WUCHERPENNIG [\*]

*Es werden Cycloadditionen und andere Reaktionen von Verbindungen mit den Gruppierungen  $-N=SO$  und  $-N=S=N-$  zusammengestellt.*

Vom Schwefeldioxid leiten sich zwei Reihen von Imiden ab, die N-Sulfinylverbindungen  $R-N=SO$  und die Schwefeldiimide  $R-N=S=N-R'$ . Bei den organischen Derivaten können R und R' Alkyl- oder Arylreste sein oder organische Gruppen, die über Heteroatome an die N-Atome gebunden sind.

Als erste Verbindung dieser Klasse identifizierten Michaelis und Herz [2] das N-Sulfinylanilin („Thionylanilin“) (*1a*) als Produkt der Umsetzung von Anilin mit  $SOCl_2$ :



die Substanz war – ohne Konstitutionsangabe – schon früher von Böttlinger [3] beschrieben worden.

In den letzten Jahren wurden Eigenschaften und Verhalten solcher Verbindungen von mehreren Arbeitskreisen erneut untersucht; dabei zeigte sich, daß die Verbindungen – besonders die außerordentlich reaktionsfähigen N-Sulfinylsulfonamide [4, 5] – zu einer Vielzahl von Umsetzungen fähig sind und zu vielen Synthesen benutzt werden können. Speziell über diese Anwendung der N-Sulfinylverbindungen wird im folgenden zusammenfassend berichtet. Über die Reaktivität der Verbindungen, ihre physikalischen Eigen-

schaften und ihre Molekularstruktur sind schon früher [4, 6] Zusammenstellungen erschienen. Diese Fragen werden hier nicht behandelt, ebenso wird nicht auf die Chemie des unsubstituierten Thionylimids  $HNSO$  [7] eingegangen. In der ersten Zusammenfassung [4] sind für die Darstellung und eine Reihe von Umsetzungen der N-Sulfinylverbindungen Arbeitsvorschriften gegeben worden, auf die an dieser Stelle nur summarisch hingewiesen sei.

Die ersten Schwefeldiimide wurden 1956 dargestellt [8]. Formal könnte man das Benzo-2,1,3-thiadiazol (Piazthiol) [9] zu den Schwefeldiimidern zählen, doch hat dieses hocharomatische System ganz andere Eigenschaften als die „offenkettigen“ Schwefeldiimide. Insbesondere gibt das Piazthiol keine der für die übrigen  $-N=S-N$ -Verbindungen charakteristischen Reaktionen der  $-N=S$ -Bindung. Aus diesem Grunde sehen wir von einer Diskussion der Chemie der Piazthiole ab.

Die Verbindungsklassen, die durch Reaktionen mit Imiden des Schwefeldioxids synthetisiert werden können, sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

#### 1. N-Sulfinylverbindungen

Bekannt sind bisher N-Sulfinylderivate, die sich von aliphatischen oder aromatischen Aminen, Hydrazinen [10–12], O-substituierten Hydroxylaminen [13], Säure-

[\*] Prof. Dr. G. Kresze, Dr. W. Wucherpennig  
Organisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule  
München,  
8 München 2,  
Arcisstraße 21

[1] Die Beiträge der vorangehenden vier Reihen sind gesammelt in vier Bänden im Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., erschienen. Englische Ausgabe: Academic Press, New York-London. Band V erscheint demnächst.

[2] A. Michaelis u. R. Herz, Ber. dtsch. chem. Ges. 23, 3480 (1890).

[3] C. Böttlinger, Ber. dtsch. chem. Ges. 11, 1407 (1878).

[4] G. Kresze, A. Maschke, R. Albrecht, K. Bederke, H. P. Patzschke, H. Smalla u. A. Trede, Angew. Chem. 74, 135 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. I, 89 (1962).

[5] E. S. Lewtschenko u. A. W. Kirsanow, Ž. obšč. Chim. 32, 161 (1962).

[6a] A. Dorlars in: Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl). Herausgeg. v. E. Müller. Thieme, Stuttgart 1958, Band XI/2, S. 738.

[6b] K. C. Kennard, Org. Chem. Bull. 27, Nr. 2 (1955).

[7] Ältere Zusammenfassung: M. Goehring: Ergebnisse und Probleme der Schwefel-Stickstoff-Verbindungen. Akademie-Verlag, Berlin 1957, S. 129ff.

[8] M. Goehring u. G. Weis, Angew. Chem. 68, 678 (1956).

[9] O. Hinsberg, Ber. dtsch. chem. Ges. 22, 2895 (1889).

[10] A. Michaelis, Ber. dtsch. chem. Ges. 22, 2228 (1889).

[11] A. Michaelis u. J. Rühl, Ber. dtsch. chem. Ges. 23, 474 (1890).

[12] D. Klamann, U. Krämer u. P. Weyerstahl, Chem. Ber. 95, 2694 (1962).

[13] A. Michaelis u. G. Schröter, Ber. dtsch. chem. Ges. 26, 2155 (1893).

Tabelle 1. Verbindungsklassen, die durch Reaktionen mit N-Sulfinylverbindungen und Schwefeldiimiden dargestellt werden können.

Verbindungsklassen	Abschnitt	Verbindungsklassen	Abschnitt
a) Durch Einführung neuer funktioneller Gruppen			
$\text{RR}'\text{C}=\text{CR}'\text{R}''$	1.2.4.4.		1.2.4.3., 2.2.3.
$\text{RSO}_2\text{N}=\text{CR}'\text{R}''$	1.2.3.1., 1.2.3.2.		1.2.3.4.
$\text{RSO}_2\text{N}=\text{CR}'\text{NR}_2''$	1.2.2.2., 1.2.3.2., 1.2.3.4.		1.2.2.2.
$\text{RN}=\text{C}=\text{NR}'$	1.2.2.2., 2.2.2.		1.2.2.2.
$\text{Ar}-\text{C}\equiv\text{N}$	1.2.3.2.		
$\text{Ar}-\text{N}\equiv\text{N}^\oplus\text{X}^\ominus$	1.2.6.		
$\text{RSO}_2\text{N}=\text{SR}'\text{R}''$	1.2.3.3.		1.2.2.2.
$\text{RSO}_2\text{N}=\text{PR}'\text{R}''\text{R}'''$	1.2.3.3., 1.2.6.		
$\text{RNHS(O)}-\text{R}'$	1.2.6.		
$\text{RNHS(O)}-\text{SR}'$	1.2.4.2		
$\text{Ar}-\text{SS}-\text{R}$	1.2.4.2.		
$\text{RSO}_2\text{NH}-\text{CHR}'-\text{CHR}''-\text{CH}=\text{CHR}'''$	1.2.2.1.		
b) Durch Ringschluß zu Heterocyclen			
	1.2.4.4.		1.2.3.1.
	1.2.3.1.		1.2.2.1.
	1.2.3.1.		2.2.1.
	1.2.2.3.		1.2.4.3.
	1.2.2.1.		1.2.4.3.
	1.2.3.4.		(X = O, O2, NSO2R, (O)NSO2R)

hydraziden [12, 14, 15], Thiosemicarbazid [14], Hydroximsäureamid-O-äthern  $\text{R}-\text{C}(\text{NOR}')\text{NH}_2$  [16], Sulfen [4] und Sulfonamiden [4, 5] sowie Phosphorsäureamidodialkylestern  $(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})\text{NH}_2$  [17] ableiten.

Für Synthesen wurden bisher vor allem die N-Sulfinylsulfonamide und die N-Sulfinylamine verwendet, auf deren Darstellung näher eingegangen wird. Die N-Sulfinylderivate von Säurehydraziden und Thiosemicarbazid sind thermisch instabil [12, 14, 15], bei Benzaldehyd- und Benzophenonhydrazen wird während der Darstellung der N-Sulfinylverbindung auch unter milden Bedingungen Stickstoff abgespalten [12, 16]. Die gegen Hydrolyse recht beständigen N-Sulfinylhydrazine haben eine Anwendung als Acarizide gefunden [18, 23].

[14] G. Kresze, A. Horn, R. Philippson u. A. Trede, Chem. Ber. 98, 3401 (1965).

[15] P. Hope u. L. A. Wiles, J. chem. Soc. (London) 1965, 5386.

[16] Chr. Seyfried, Dissertation, Technische Hochschule München, 1966.

[17] J. Wieczorkowski, Chem. and Ind. 1963, 825.

[18] DAS 1059 706 (17. April 1957), Farbenfabriken Bayer, Erf.: R. Wegler u. G. Unterstenhöfer, Chem. Zbl. 1960, 2326.

[19] D. Klamann, Chr. Sass u. M. Zelenka, Chem. Ber. 92, 1910 (1959).

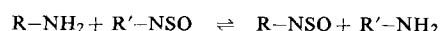
### 1.1. Darstellung von N-Sulfinylaminen und N-Sulfinylsulfonamiden

#### 1.1.1. N-Sulfinylamine

N-Sulfinylamine werden meist aus den Aminen mit Thionylchlorid in Äther oder Benzol dargestellt.

Aus aromatischen Aminosäuren [20] und ihren Pb- oder Ag-Salzen [21] entstehen bei der Behandlung mit  $\text{SOCl}_2$  die N-Sulfinylaminosäurechloride.

Bei empfindlichen Aminen kann zur Darstellung der N-Sulfinylderivate mit Vorteil die „Umsulfinylierung“ benutzt werden, die auf dem Gleichgewicht



[20] R. Graf u. W. Langer, J. prakt. Chem. 148, 161 (1937).

[21] L. Anschütz u. H. Boedeker, Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 826 (1929); L. Anschütz u. Z. M. Delijski, Liebigs Ann. Chem. 493, 241 (1932).

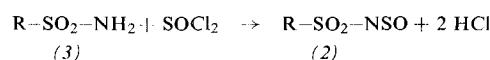
[22] A. Michaelis u. A. Buntrock, Liebigs Ann. Chem. 274, 262 (1893).

[23] DAS 1143 669 (6. Mai 1961), Farbenfabriken Bayer, Erf.: R. Wegler, G. Unterstenhöfer, E. Kühle u. E. Enders, Chem. Zbl. 1963, 18999.

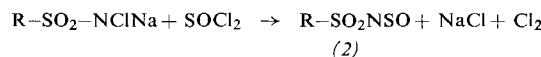
beruht. Je geringer die Basizität der Aminoverbindung  $R'-NH_2$  und je größer die von  $R-NH_2$  ist, desto mehr liegt dieses Gleichgewicht auf der rechten Seite. Daher sind vor allem N-Sulfinylsulfonamide  $R-SO_2-NSO$  (2) ausgezeichnete Sulfinylierungsmittel (vgl. auch Abschnitt 1.2.4.3.).

### 1.1.2. N-Sulfinylsulfonamide

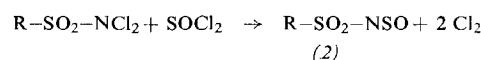
Sulfonamide (3) lassen sich ebenfalls mit Thionylchlorid nach der Gleichung



umsetzen [4]. Die Reaktion verläuft glatt, wenn man das Sulfonamid ohne Lösungsmittel mit überschüssigem Thionylchlorid kocht; sie ist in Benzol wesentlich langsamer als bei den Aminen, liefert aber bei mehrtägigem Erhitzen unter Rückfluß gute Ausbeuten. Die Sulfinylierung ist vollständig, wenn sich das Sulfonamid aufgelöst hat und – abgesehen vom p-Nitrobenzol-Derivat – auch nach dem Erkalten der Reaktionslösung nicht wieder ausfällt. Statt der Sulfonamide (3) können auch die Na-Salze der N-Chlorsulfonamide



oder die N,N-Dichlorsulfonamide



zur Gewinnung der N-Sulfinylsulfonamide (2) mit  $SOCl_2$  umgesetzt werden [5].

Tabelle 2. Beispiele für N-Sulfinylsulfonamide  $R-SO_2-NSO$  (2)

R	Fp [°C]	Ausb. [%]	Verfahren
CH <sub>3</sub>	[a]	86	B
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	70	80	B
p-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	53	80	A
p-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	30	75	A
p-F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	59,5	69	A
p-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	58–60	88	B
p-Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	60–61	83	B
o-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	112–113	99	C
m-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	79–80	73	C
p-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	115–117	96	C

[a] Kp = 80–81 °C/10<sup>-4</sup> Torr.

### Arbeitsvorschriften

#### N-Sulfinyl-p-toluolsulfonamid (2a) (Verfahren A)

100 g p-Toluolsulfonamid (3a) werden mit 180 ml  $SOCl_2$  8 Std. unter Rückfluß gekocht. Nach Abdestillieren des überschüssigen Thionylchlorids wird der Rückstand bei etwa 0,1 Torr destilliert. Fp = 53 °C, Ausbeute 75–80%.

#### N-Sulfinyl-p-chlorbenzolsulfonamid [4] (Verfahren B)

31 g p-Chlorbenzolsulfonamid und 13,5 ml  $SOCl_2$  werden in 50 ml trockenem Benzol unter Rückfluß und Feuchtigkeitsausschluß erhitzt. Nach drei Tagen hat sich das Sulfonamid vollständig gelöst und fällt auch beim Abkühlen nicht wieder aus. Das Lösungsmittel wird bei etwa 10 Torr entfernt und

der flüssige braune Rückstand im Hochvakuum destilliert. Es gehen 34 g (88 %) eines gelben Öls über, das beim Abkühlen erstarrt. Kp = 122–125 °C/10<sup>-4</sup> Torr, Fp = 52–53 °C.

#### N-Sulfinylarylsulfonamide (2) aus N-Chlorarylsulfonamid-Na-Salzen [5] (Verfahren C)

Zu einer Suspension von 0,1 Mol trockenem N-Chlorarylsulfonamid-Na-Salz in Benzol oder  $CCl_4$  werden langsam 0,15 Mol  $SOCl_2$  zugetropft. Dabei erwärmt sich das Reaktionsgemisch langsam. Nach einiger Zeit wird das ausgefallene NaCl abfiltriert und das Lösungsmittel zusammen mit dem überschüssigen  $SOCl_2$  im Vakuum abdestilliert. Der ölige Rückstand von N-Sulfinylarylsulfonamid kristallisiert beim Abkühlen.

Tabelle 2 zeigt Beispiele für die Darstellung von N-Sulfinylsulfonamiden nach den Verfahren A–C.

#### N-Sulfinylarylsulfonamide (2) aus N,N-Dichlorarylsulfonamiden [5] (Verfahren D)

Ein Gemisch von 0,1 Mol N,N-Dichlorarylsulfonamid und 0,15 Mol  $SOCl_2$  wird auf 80–100 °C bis zum Aufhören der Chloorentwicklung erhitzt (2–4 Std.). Das überschüssige  $SOCl_2$  wird im Vakuum abdestilliert. Der ölige Rückstand von N-Sulfinylarylsulfonamid kristallisiert beim Abkühlen. Die Ausbeuten sind fast quantitativ.

### 1.2. Umsetzungen mit N-Sulfinylaminen und N-Sulfinylsulfonamiden

#### 1.2.1. Allgemeines

Die S=N-Bindung der N-Sulfinylverbindungen ist, wie die physikalischen Eigenschaften der N-Sulfinylanilin-Derivate zeigen, als Vier-Elektronen-Bindung aufzufassen und zur konjugativen Wechselwirkung mit benachbarten π-Elektronensystemen fähig [4]. Andererseits ist die Bindung polar, mit dem S-Atom als positivem und dem N-Atom als negativem Dipolende. Aus dieser Struktur lassen sich die Reaktionsmöglichkeiten der N-Sulfinylverbindungen erklären: Die Substanzen können an vielen Cycloadditionen unter Bildung von Sechs-, Fünf- oder Vierringen teilnehmen, sie können – nach polaren Mechanismen – Reagentien der Form  $HX$  und Analoge addieren oder überhaupt mit elektrophilen oder nucleophilen Partnern zusammentreten. Diese Reaktionen werden im folgenden Abschnitt besprochen. Präparativ ist dabei wichtig, daß die Primärprodukte der Additionen oft instabil sind und leicht in andere Verbindungen übergehen.

#### 1.2.2. Cycloadditionen

##### 1.2.2.1. Darstellung von 3,6-Dihydro-1,2-thiazin-Derivaten, δ-Sultamen, N-Alk-3-enylsulfonamiden und N-Arylpyrrolen

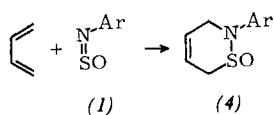
Die Diensynthese mit N-Sulfinylanilinen als Dienophilien beschrieben Wichterle und Roček 1953 [25–27]. Diese Addition gelingt bei allen aromatischen N-Sulfinylanilinen (1); aliphatische N-Sulfinylaniline reagieren

[24] E. S. Lewtschenko u. A. W. Kirsanow, Ž. obšč. Chim. 32, 161 (1962).

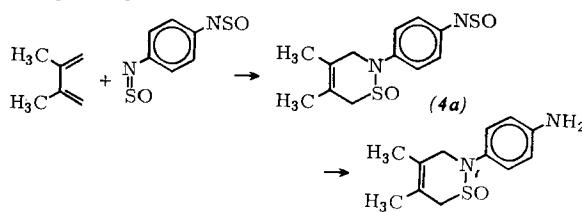
[25] O. Wichterle u. J. Roček, Chem. Listy 47, 1768 (1953).

[26] O. Wichterle u. J. Roček, Coll. czechoslov. chem. Commun. 19, 282 (1954), Chem. Abstr. 49, 1053i (1955).

[27] Tschechoslov. Pat. 83 770 (3. Jan. 1955), Erf.: J. Roček u. O. Wichterle, Chem. Abstr. 50, 7152g (1956).

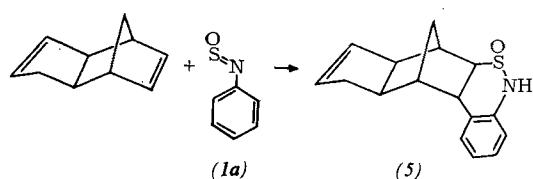


nicht. Die Reaktion wird durch Erhitzen der Komponenten ohne Lösungsmittel durchgeführt, sie ist in Lösung sehr träge. Ein Überschuß an Dien ist meist günstig. Oft färbt sich das Produkt während des Erhitzens dunkel, bei höheren Temperaturen tritt manchmal heftige Zersetzung ein. Polare (und wahrscheinlich auch sterische) Effekte von Substituenten am Benzolkern der N-Sulfinylarylamine haben keinen wesentlichen Einfluß auf die Reaktion. Zwar reagieren die N-Sulfinylnitroarylamine etwas schneller als N-Sulfinylanilin (*1a*), jedoch geben auch Derivate mit Donatorgruppen als Substituenten (wie N-Sulfinyl-p-anisidin) Addukte. Das Bis-N-sulfinylderivat des p-Phenyldiamins bildet nur ein Monoaddukt (*4a*), das mit Wasser in die Aminoverbindung übergeht.

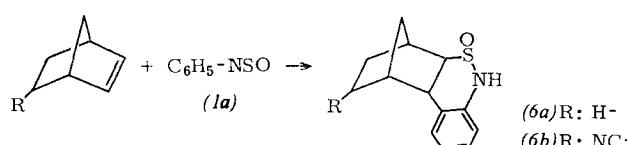


Dagegen wirken sich sterische Hinderung durch 1- und 4-ständige Substituenten und auch polare Einflüsse bei der Dienkomponente stark aus: Butadien, 2-substituierte und 2,3-disubstituierte Derivate reagieren normal, Butadiene mit Substituenten an den Enden des Dienystems jedoch nur schwierig, wenn überhaupt. Zwar kennt man Addukte von 1-Methyl- und 1-p-Nitrophe-nylbutadien [28], mit 1-Acetoxybutadien, Sorbinsäure (2,4-Hexadiensäure), Sorbinsäure-äthylester, Sorbinol (2,4-Hexadien-1-ol) oder mit Cyclohexadien wurden jedoch bisher keine Diels-Alder-Addukte isoliert.

Dem 2:1-Addukt, das bei der Umsetzung von Dicyclopentadien mit N-Sulfinylanilin (*1a*) erhalten worden war [28], kommt nach Collins [29] die Struktur (*5*) zu.



Analog reagieren auch Norbornen und dessen 5-Cyan-derivat zu (*6a*) bzw. (*6b*).

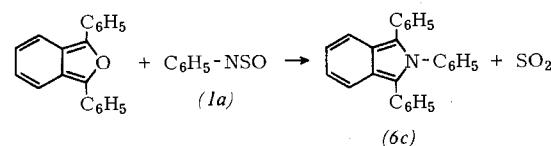


In diesen Fällen fungiert das N-Sulfinylanilin nicht als Dienophil, sondern als Dien.

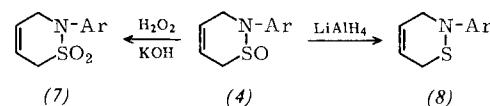
[28] E. G. Katajew u. W. W. Plemenkov, Ž. obšč. Chim. 32, 3817 (1962).

[29] G. R. Collins, J. org. Chemistry 29, 1688 (1964).

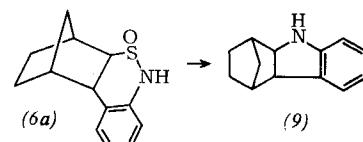
Anomal verläuft auch die Reaktion von N-Sulfinylanilin (*1a*) mit 1,3-Diphenylisobenzofuran [30]. Bei der Reaktion ohne Lösungsmittel werden 46% 1,2,3-Triphenylisoindol (*6c*) isoliert. Die gleiche Verbindung entsteht in besserer Ausbeute bei 13-stündigem Erhitzen der Komponenten in Benzol in Gegenwart von  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  als Katalysator.



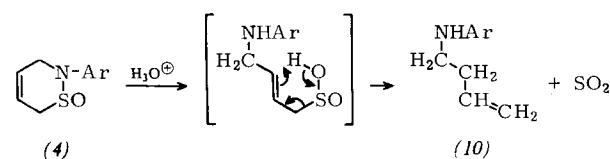
Die Addukte (*4*) lassen sich durch Oxidation in N-Aryl- $\delta$ -sultame (*7*), durch  $\text{LiAlH}_4$ -Reduktion in 3,6-Dihydro-1,2-thiazine (*8*) umwandeln.



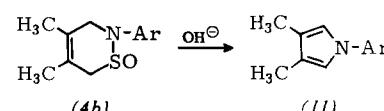
Aus dem Addukt (*6a*) entsteht bei der Raney-Nickel-Entschwefelung in Äthanol das Hexahydrocarbazol-derivat (*9*) (70% Ausbeute).



Bei der sauren Hydrolyse geben die N-Aryl-3,6-dihydro-1,2-thiazin-1-oxide (*4*) unter  $\text{SO}_2$ -Abspaltung und Doppelbindungsverschiebung N-Alk-3-enylarylamine (*10*), deren Bildung Wichterle [25, 26] wie folgt erklärt:



Auch die alkalische Hydrolyse der Addukte (*4*) verläuft anomal: Beim Kochen der Addukte mit alkoholischer KOH werden – im Fall der 2,3-Dimethylbutadienadukte (*4b*) praktisch quantitativ – die Pyrroliderivate (*11*) erhalten [25, 26, 31].



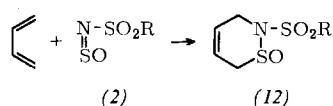
Die Reaktivität der NSO-Gruppe bei Cycloadditionen wird durch stark elektronenentziehende Substituenten am N-Atom meist erhöht, in einigen Fällen auch qualitativ geändert [4]. Dies zeigt sich vor allem bei der Diensynthese mit N-Sulfinylsulfonamiden (*2*) [4, 24, 32]. Sie addieren sich in fast allen Fällen leicht und mit ausgezeichneter Ausbeute. Die Reaktion ist meist exotherm, bei Umsetzung ohne Lö-

[30] M. P. Cava u. R. H. Schlessinger, J. org. Chemistry 28, 2464 (1963).

[31] J. Roček, Chem. Listy 47, 1781 (1953); Coll. czechoslov. chem. Commun. 19, 275 (1954), Chem. Abstr. 49, 1055b (1955).

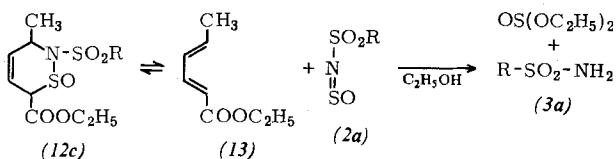
[32] E. S. Lewtschenko, Ja. G. Bal'on u. A. W. Kirsanow, Ž. obšč. Chim. 33, 1579 (1963).

sungsmittel kann es zu Explosionen kommen. Daher arbeitet man zweckmäßig in einem inerten Lösungsmittel wie Benzol und kühlt zu Beginn der Umsetzung. Durch längeres Stehen bei Zimmertemperatur oder Erhitzen unter Rückfluß wird die Reaktion zu Ende geführt, in vielen Fällen kristallisieren die Addukte (12) aus.



Alle bisher untersuchten N-Sulfinylsulfonamide (2) sind bei der Diensynthese sehr reaktiv. Wie bei der Diels-Alder-Reaktion mit N-Sulfinylaminen (1) wirkt sich jedoch die Struktur der Diene aus: Auch bei Zimmertemperatur sehr schnell reagieren Butadien, Isopren, 2,3-Dimethylbutadien, 2-Chlorbutadien und Cyclohexadien, mäßig schnell 2,3-Dichlorbutadien und 1-p-Nitrophenylbutadien, recht langsam Sorbinsäure-äthylester. 2-Chlorcyclohexa-1,3-dien reagiert erst bei mehrmonatigem Stehen. Hexachlorcyclopentadien liefert weder bei Zimmertemperatur noch in der Hitze ein Addukt.

Die Diels-Alder-Reaktion ist in einigen Fällen reversibel. So liefert das Addukt (*12c*) aus Sorbinsäure-äthylester (*13*) und N-Sulfinyl-p-toluolsulfonamid (*2a*) in alkoholischer Lösung beim Erhitzen die Ausgangsstoffe zurück, wobei durch Sekundärreaktion p-Toluolsulfonamid (*3a*) und Diäthylsulfit entstehen.

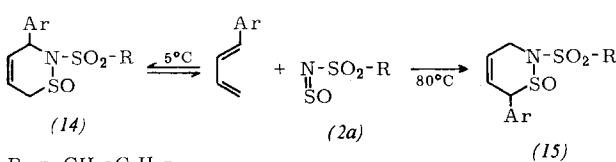


R: p-CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-

Das bei tiefer Temperatur isolierbare Addukt des Cyclopentadiens mit N-Sulfinylbenzolsulfonamid zerfällt schon bei Zimmertemperatur in seine Komponenten. Hamer [33] fand für dieses Gleichgewicht in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  folgende Daten:

25 °C	$K = 11,21$	$\Delta H^\circ = -13,9 \text{ kcal/Mol}$
20 °C	$K = 18,81$	$\Delta G_{25}^\circ = -1,4 \text{ kcal/Mol}$
15 °C	$K = 23,78$	$\Delta S_{25}^\circ = -41,9 \text{ cal/Grad\cdot Mol}$
10 °C	$K = 35,87$	

Diese Reversibilität macht sich auch in der Orientierung bemerkbar, welche die Komponenten bei der Diels-Alder-Reaktion zueinander einnehmen: 1-Arylbutadiene geben in Benzol mit N-Sulfinyl-p-toluoulfonamid (2a) in der Kälte 3-Aryldihydrothiazinderivate (14), beim Erhitzen unter Rückfluß dagegen 6-Aryldihydrothiazine (15). Die Isomeren (15), die aus (14) beim Kochen in Benzol erhalten werden können, sind die thermodynamisch stabileren Produkte,

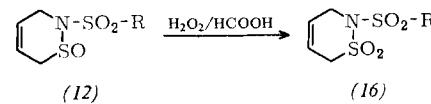


$$R: p\text{-C}_6H_3\text{-C}_6H_4\text{-}$$

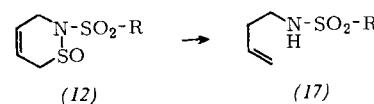
wahrscheinlich, weil bei (14) Aryl- und Toluolsulfonylrest einander hindern [34].

Bei den 3-Aryldihydrothiazinderivaten (14) und bei den Addukten der N-Sulfinylsulfonamide (2) mit 2-substituierten Butadienen (2-Methyl-, 2-Chlor- und 2-Phenylbutadien) ist im übrigen die empirische Regel für die Orientierung bei der Diels-Alder-Reaktion erfüllt, die wir bei der analogen Cycloaddition von Nitrosobenzolen gefunden hatten [35]: Die Orientierung entspricht derjenigen bei Dienensynthesen mit Vinylverbindungen  $\text{CH}_2=\text{CHX}$ , wenn man das N-Atom des N-Sulfinylsulfonamids mit dem C-Atom 1, das S-Atom also mit dem C-Atom 2 der Vinylverbindung gleichsetzt.

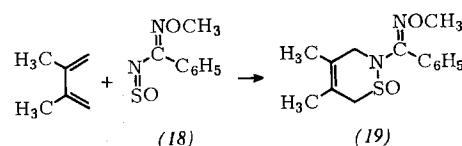
Die Oxidation, am besten mit  $H_2O_2$  im sauren Medium, führt auch bei den N-Arylsulfonyl-dihydrothiazinen (12), wie bei den N-Aryl-dihydrothiazinen (4), zu Sultamenen (16).



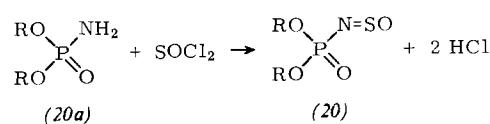
Dagegen konnte bisher eine Reduktion von (12) zu den 3,6-Dihydro-1,2-thiazinen nicht erreicht werden. Unterschiede im Verhalten von (4) und (12) finden sich auch bei der Hydrolyse: im letzten Fall entstehen bei der sauren und bei der alkalischen Hydrolyse die gleichen Produkte, N-Alk-3-enylsulfonamide (17) [vgl. die Bildung von (10) oder (11) aus (4)].



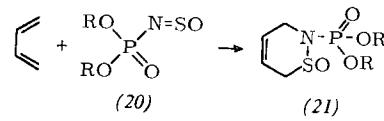
Auch N - Sulfinylbenzhydroximsäureamid - O - methyl-äther (18) kann als Dienophil reagieren; mit 2,3-Dimethylbutadien entsteht das Addukt (19) [16].



Bei den N-Sulfinylphosphorsäureamid-dialkylestern (20), die aus den Estern (20a) mit  $\text{SOCl}_2$  entstehen [17],



ist die Aktivierung nicht so klar erkennbar. Die Diäthylverbindung reagiert mit Dienen nicht bei Zimmertemperatur, gibt aber beim Durchleiten von Butadien durch die siedende Lösung in Benzol ein Diels-Alder-Addukt (21).



[34] G. Kresze, U. Wagner u. W. Wucherpfennig, unveröffentlicht.

[35] G. Kresze u. J. Firl, Tetrahedron Letters 1965, 1163.

Arbeitsvorschriften [\*]

### **4,5-Dimethyl-2-phenyl-3,6-dihydro-1,2-thiazin [25,26]**

2,2 g 4,5-Dimethyl-2-phenyl-3,6-dihydro-1,2-thiazin-1-oxid werden in einem Extraktionsapparat mit einer siedenden Lösung von 0,2 g LiAlH<sub>4</sub> in 50 ml wasserfreiem Äther 45 min extrahiert. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wird mit 3 ml Wasser zersetzt. Nach dem Abdampfen der Ätherschicht erhält man 1,94 g gelbfärbiges Öl, das langsam kristallisiert. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Methanol bekommt man große, rhombische Platten vom Fp = 93–94 °C.

*1-*o*-Tolyl-3,4-dimethylpyrrol ((11), Ar: *o*-Tolyl-) [31]*

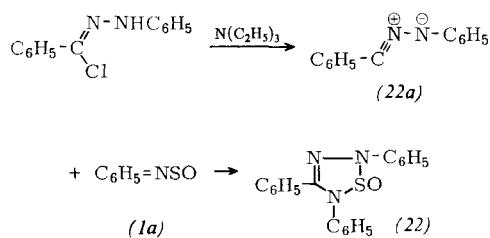
2,35 g 2-o-Tolyl-4,5-dimethyl-3,6-dihydro-1,2-thiazin-1-oxid werden mit 2 g KOH in 25 ml Äthanol 1,5 Std. gekocht. Das Reaktionsgemisch wird in Wasser gegossen, ausgeäthert, die Ätherphase getrocknet und eingedampft. Ausbeute 96%, Fp = 52–53 °C (grobe Nadeln aus Methanol/Wasser).

### 1.2.2.2. Darstellung von 2,5-Dihydro-1,2,3,5-thia-triazolen, 1,2,3,5-Oxathiadiazolen, N-Arylsulfonylformamidinen und Carbodiimiden

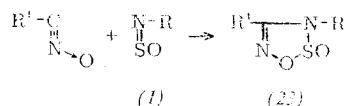
1,3-Dipolare Additionen verlaufen sowohl mit N-Sulfinylaminen als auch mit N-Sulfinylsulfonamiden leicht und in guter Ausbeute. Wenn der primär entstehende Fünfringheterocyclus  $\text{SO}_2$  abspaltet, lagern sich die Produkte der Thermolyse um.

Bisher wurden folgende Komponenten eingesetzt:

a) Das Nitrilimin (*22a*) (aus N-Phenylbenzhydrazonsäurechlorid und Triäthylamin *in situ* hergestellt) tritt mit (*1a*) zu 2,4,5-Triphenyl-2,5-dihydro-1,2,3,5-thiatriazol-1-oxid (*22*) in 87-proz. Ausbeute zusammen [36].



b) Nitriloxide geben mit N-Sulfinylverbindungen exotherm und zum Teil quantitativ  $3H$ -1,2,3,5-Oxathiadiazol-2-oxide (23) [37,38].



Auch hier kann die 1,3-Dipolkomponente *in situ* – bei den Aromaten aus den Hydroxamsäurechloriden mit Triethylamin, bei den Aliphaten aus den entsprechenden Nitrover-

[\*] Arbeitsvorschriften für die Darstellung der Diels-Alder-Addukte und einige ihrer Derivate wurden schon in der früheren Zusammenstellung [4] aufgeführt; ergänzend sollen hier noch die folgenden Vorschriften angegeben werden.

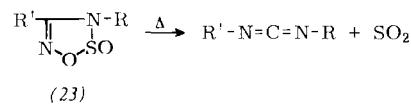
[36] R. Huisgen, R. Grashey, M. Seidel, H. Knupfer u. R. Schmidt, Liebigs Ann. Chem. 658, 169 (1962).

[37a] P. Rajagopalan u. H. U. Daeniker, Angew. Chem. 75, 91 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 46 (1963).

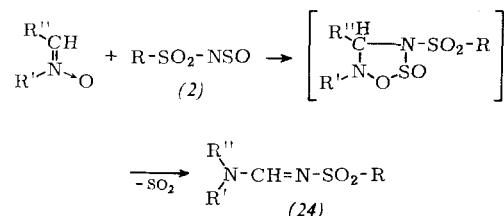
[37b] P. Rajagopalan u. B. G. Advani, J. org. Chemistry 30, 3369 (1965).

[38] F. Eloy u. R. Lenaers, Bull. Soc. chim. belges 74, 129 (1965).

bindungen mit Isocyanaten – dargestellt werden [38]. Die Pyrolyse der Oxathiadiazole (23) ergibt nahezu quantitativ Carbodiimide, die allgemein auf diesem Weg synthetisiert werden können [37b].



c) Bei Nitronen sind die Primärraddukte der Umsetzung mit N-Sulfinylsulfonamiden (2) so instabil, daß bei der stark exothermen Reaktion auch bei tiefer Temperatur nur die Folgeprodukte, Arylsulfonylformamidine (24), isoliert werden können [39,40].



## Arbeitsvorschriften

*R'*: *p*-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-, *R*: *p*-CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SO<sub>2</sub>-) [37b]

5,1 g wasserfreies Triäthylamin werden unter gutem Rühren auf einmal zu einer eisgekühlten Lösung von 9,5 g p-Chlorbenzhydroxamsäurechlorid in 250 ml wasserfreiem Äther gegeben. Nach einigen Minuten wird das Triäthylammoniumchlorid abgesaugt und mit wenig wasserfreiem Äther gewaschen. Zu den vereinigten Filtraten gibt man 10,9 g N-Sulfinyl-p-toluolsulfonamid (*2a*). Nach zweistündigem Stehen bei Raumtemperatur wird filtriert, man dampft die Lösung im Vakuum ein und kristallisiert den Rückstand aus n-Hexan um. Ausbeute 8,5 g,  $F_p = 89-90^\circ C$ .

### *Carbodiimide [37b]*

In einem kleinen Birnenkolben, der sich in einem Ölbad befindet, werden die 1,2,3,5-Oxathiadiazol-2-oxide unter Feuchtigkeitsausschluß und unter einem leichten  $N_2$ -Strom auf ihren Schmelzpunkt oder wenig darüber erhitzt, bis die  $SO_2$ -Entwicklung beendet ist. Man läßt abkühlen und kristallisiert die Carbodiimide aus Hexan oder Benzol/Hexan um; flüssige Carbodiimide werden destilliert.

*2,4,5-Triphenyl-2,5-dihydro-1,2,3,5-thiatriazol-1-oxid*  
(22) [36]

Eine Lösung von 0,92 g N-Phenylbenzhydrazonsäurechlorid und 1,85 g N-Sulfinylanilin (*1a*) in 10 ml siedendem Benzol wird mit 1,5 ml Triäthylamin versetzt; Triäthylammoniumchlorid fällt aus. Es wird noch 1 Std. gekocht und 2 Std. bei Raumtemperatur gehalten, danach saugt man die Kristalle ab und dampft das Filtrat im Vakuum ein. Der kristalline Rückstand wird aus Äthanol umkristallisiert. 87% Ausbeute, Fp = 122,5–123,5 °C.

[39] B. P. Stark u. M. H. G. Ratcliffe, J. chem. Soc. (London) 1964, 2640.

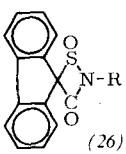
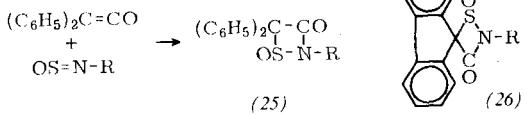
[40] R. Albrecht u. G. Kresze, Chem. Ber. 98, 1205 (1965).

## N<sup>2</sup>-Benzolsulfonyl-N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>-diphenylformamidin [40]

2,5 g C,N-Diphenylnitron in 10 ml wasserfreiem Benzol werden zu 2,5 g N-Sulfinylbenzolsulfonamid in 30 ml wasserfreiem Benzol gegeben. Dabei tritt starke Erwärmung und SO<sub>2</sub>-Entwicklung auf. Nach einigen Minuten beginnt das Produkt auszukristallisieren. Rohausbeute 2,5 g (59%), Fp = 187–188 °C. Die Substanz kann aus Aceton/Dioxan (2:1) umkristallisiert werden.

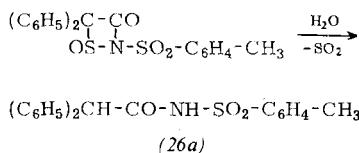
### 1.2.2.3. Darstellung von 1,2-Thiazetidin-3-on-1-oxiden

Aliphatische oder aromatische N-Sulfinylamine (1) und auch N-Sulfinylsulfonamide (2) setzen sich, meist schon bei Zimmertemperatur, mit Diphenylketen in guter Ausbeute zu N-substituierten 4,4-Diphenyl-1,2-thiazetidin-3-on-1-oxiden (25) um [4, 41].



Biphenylenketen (9-Carbonylfluoren) reagiert mit N-Sulfinylaminen analog zu den Spiroverbindungen (26) [41].

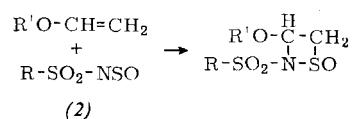
Das Diphenylketenaddukt von N-Sulfinyl-p-toluolsulfonamid (2a) lässt sich leicht zu N-(Diphenylacetyl)-p-toluolsulfonamid (26a) hydrolysern [4];



N-substituierte Diphenylacetamide entstehen aus den Sulfinylaminaddukten bei Behandlung mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure oder mit methanolischem KSH [41].

Die Isolierung eines Keten-Addukts an Sulfinylanilin oder -cyclohexylamin gelang bisher nicht; im zweiten Fall wurden nach Hochvakuumsublimation als Folgeprodukte N-Cyclohexylacetamid und N,N-Dicyclohexyloxamid gefunden.

Die Addition der N-Sulfinylsulfonamide (2) an Enoläther gelingt unter milden Bedingungen und exotherm. Im Gegensatz zu den N-(Arylsulfonyl)-isocyanat-Enoläther-Addukten, die leicht in β-Alkoxyacrylamide übergehen [42], sind die 3-Alkoxy-1,2-thiazetidin-1-oxid-Derivate stabil [43].



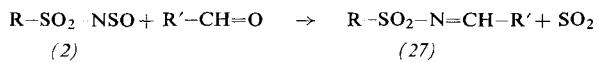
- [41] H. Beecken u. F. Korte, Tetrahedron 18, 1527 (1962).  
 [42] F. Effenberger u. R. Gleiter, Chem. Ber. 97, 1576 (1964).  
 [43] F. Effenberger u. R. Gleiter, Angew. Chem. 75, 1117 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 142 (1964); Chem. Ber. 99, 3963 (1966).

### 1.2.3. Umsetzungen mit Carbonyl- und Sulfinylverbindungen sowie deren Analogen

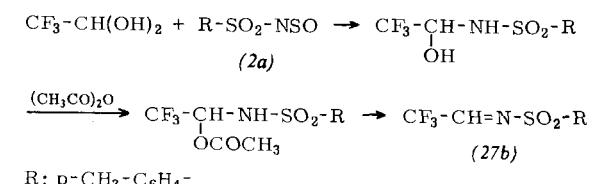
Die Umsetzungen von N-Sulfinylsulfonamiden (2) mit den Gruppierungen >C=O, >C=N-, >C=S, >S=O oder >P=O können je nach den weiteren Substituenten des Reaktionspartners verschiedenen verlaufen. In vielen Fällen besteht die Reaktion in einem Austausch der N-Aryl-(oder Alkyl)-sulfonyliminogruppe gegen das O- oder S-Atom oder die NR-Gruppe des Reaktionspartners. Wegen der Reaktionsprodukte und der denkbaren intermediären Vierringbildung sind diese Umsetzungen als „Quasi-Wittig-Reaktionen“ bezeichnet worden [44–46]. Der Mechanismus der Reaktionen ist zum größten Teil noch ungeklärt. Bei der Umsetzung mit Thionamiden ist ein Mechanismus analog einer Wittig-Reaktion nicht anzunehmen [14]; aus der Stereochemie der Sulfoxid-Reaktion ist ebenfalls auf einen andersartigen Ablauf geschlossen worden [47].

#### 1.2.3.1. Darstellung von Sulfonyliminen, Tetrahydropyridinen, Pyridinen und Azetidinen

Beim Erhitzen von N-Sulfinylsulfonamiden (2) mit Aldehyden ohne α-ständige H-Atome werden in guter Ausbeute unter SO<sub>2</sub>-Abspaltung N-Sulfonylimine (27) erhalten [44, 48].



Die Reaktion kann häufig durch AlCl<sub>3</sub>, BF<sub>3</sub>, HCl oder ähnliche Stoffe katalysiert werden. Auf diese Weise ist auch das N-p-Toluolsulfonylimin des Glyoxylsäure-n-butylesters [(27a), R: p-CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-, R': -COOC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>] zugänglich [49]. Aliphatische Aldehyde geben dabei in schlechter Ausbeute 1,1-Bis(arylsulfonamido)alkane, ebenso der polymere Trifluoracetaldehyd. Hier führt ein Umweg zum Sulfonylimin: das Hydrat des Trifluoracetaldehyds bildet mit N-Sulfinyl-p-toluolsulfonamid (2a) N-(2,2,2-Trifluor-1-hydroxy-äthyl)-p-toluolsulfonamid, dessen O-Acetyl derivat bei der Vakuumdestillation Essigsäure abspaltet und 2,2,2-Trifluoräthylliden-p-toluolsulfonamid (27b) liefert [50].



[44] G. Kresze u. R. Albrecht, Angew. Chem. 74, 781 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 595 (1962).

[45] G. Schulz u. G. Kresze, Angew. Chem. 75, 1022 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 736 (1963).

[46] A. Senning, Acta chem. scand. 18, 1958 (1964).

[47] J. Day u. D. J. Cram, J. Amer. chem. Soc. 87, 4398 (1965).

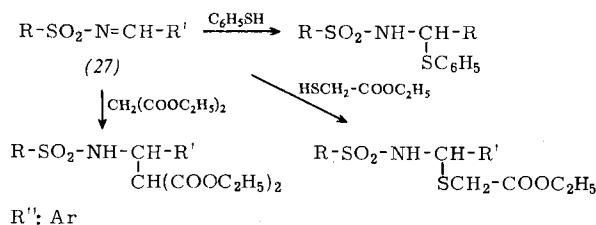
[48] R. Albrecht, G. Kresze u. B. Mlakar, Chem. Ber. 97, 483 (1964).

[49] R. Albrecht u. G. Kresze, Chem. Ber. 98, 1431 (1965).

[50] G. Kresze u. R. Albrecht, Chem. Ber. 97, 490 (1964).

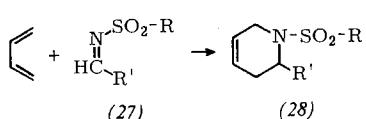
N-Sulfinylanilin (*1a*) reagiert analog den N-Sulfinylsulfonamiden (*2*) mit Benzaldehyd beim Erhitzen zu Benzylidenanilin, jedoch langsamer; die früher beschriebene [51] rasche exotherme Reaktion unter Bildung kristalliner Produkte konnte nicht reproduziert werden [48].

Die Reaktivität der C=N-Doppelbindung in den N-Sulfonyliminen (27) ist im Vergleich zu der von gewöhnlichen Iminen teils gesteigert, teils herabgesetzt. Bei den von aromatischen Aldehyden abgeleiteten Verbindungen wird bei der HX-Addition häufig die C=N-Bindung gespalten, so mit Essigsäure oder Wasser. Stabile Addukte werden mit Thiophenol und Thioglykolsäureester erhalten; ebenfalls lässt sich Natriummalonester als Komponente mit aktiver Methylengruppe addieren.



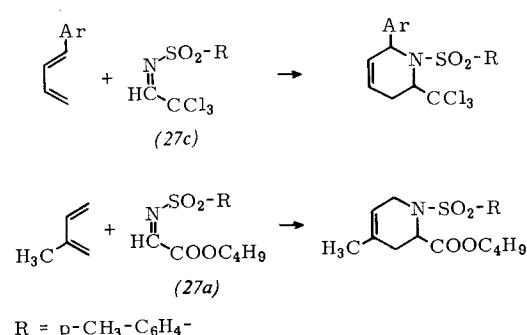
Bei der vom Chloral abgeleiteten Verbindung (27), R':  $-\text{CCl}_3$ , entstehen analog stabile Additionsverbindungen mit Wasser, Äthanol, Anilin und p-Toluolsulfonamid.

Allgemein wird durch Elektronenakzeptorgruppen als Substituenten an einer Mehrfachbindung die Reaktionsfähigkeit dieser Mehrfachbindung bei Diels-Alder-Reaktionen gesteigert. Dieser Einfluß tritt auch bei den N-Sulfonyliminen (27) auf: Sulfonylimine mit aromatischem Rest bilden zwar trotz der elektronenabziehenden Wirkung der Sulfonylgruppe beim Kochen in Benzol mit Dienen keine Addukte; trägt jedoch das C-Atom der CN-Bindung ebenfalls eine Elektronen-akzeptorgruppe, wie in (27a), (27b) und (27c), so erhält man unter den genannten Bedingungen Addukte (28) [50].



- (a) R':  $-\text{COOC}_4\text{H}_9$ , R:  $\text{p-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4-$   
 (b) R':  $-\text{CF}_3$ , R:  $\text{p-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4-$   
 (c) R':  $-\text{CCl}_3$ , R:  $\text{p-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4-$

Bei 1-Arylbutadienen [34] und Isopren [49] entsteht dabei nur eines der beiden möglichen isomeren Addukte.

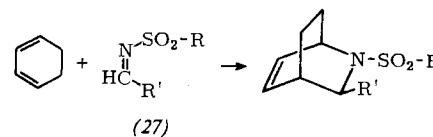


Falls man — wie die Additionsreaktionen der Sulfonylimine nahelegen — das C-Atom der Sulfonylimine als das positive Ende des CN-Bindungsdipols auffaßt und es dem  $\beta$ -C-Atom von  $\text{CH}_2=\text{CHX}$  — Dienophilen gleichsetzt, folgt die gefunde-

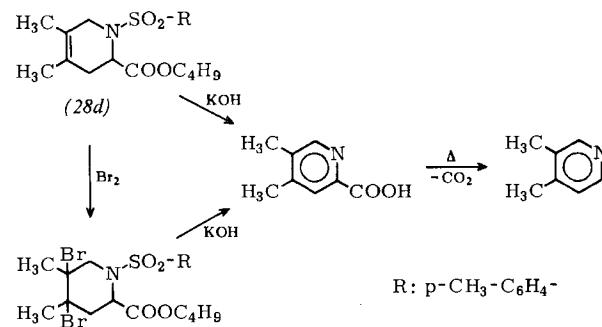
[51] M. G. Schuster, Bull. Soc. chim. France 9, 937 (1942).

ne Orientierung wieder unserer empirischen Regel [35] (vgl. Abschnitt 1.2.2.1).

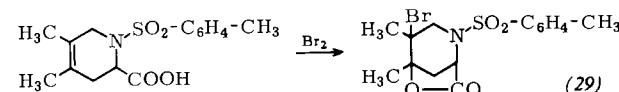
Die vom Trifluoracetaldehyd und vom Glyoxylsäure-butylester abgeleiteten Sulfonylimine (27b) bzw. (27a) reagieren mit Cyclohexa-1,3-dien unter Bildung des 2-Aza-bicyclo[2.2.2]oct-5-en-Systems [49, 50].



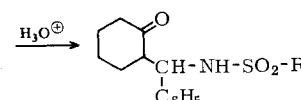
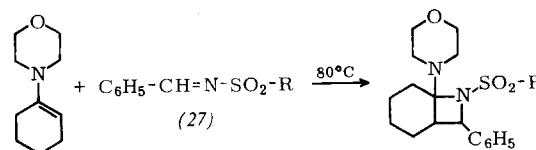
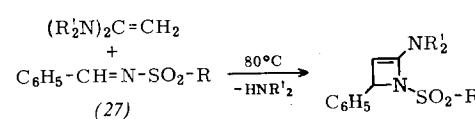
Während die saure Hydrolyse der N-p-Toluolsulfonyl-1,2,3,6-tetrahydropyridin-2-carbonsäure-butylester (*28a*) die Carbonsäuren liefert, tritt bei der alkalischen Hydrolyse gleichzeitig eine p-Toluolsulfinsäureabspaltung und Disproportionierung ein; aus dem Isoprenaddukt wird so nach Decarbonylierung  $\gamma$ -Picolin, aus dem 2,3-Dimethylbutadienaddukt (*28d*) 4,5-Dimethylpyridin-2-carbonsäure und daraus 3,4-Lutidin erhalten [49]. Die Ausbeuten lassen sich verbessern, wenn die Addukte erst bromiert und dann alkalisch hydrolysiert werden: das Pyridinringssystem bildet sich dann durch gleichzeitige Sulfinsäure- und HBr-Eliminierung [34].



Bei der Bromierung der (28d) entsprechenden freien Carbonsäure bildet sich das bicyclische Bromlacton (29) [52].



Mit Ketenaminalen oder Enaminen reagieren die Sulfonyl-imine (27) ebenfalls unter Cycloaddition: auf diese Weise sind 2-Aminoazetidine bzw. Acetidine zugänglich [53].



[52] W. Wucherpfennig, unveröffentlicht

[53] F. Effenberger, persönliche Mitteilung.

## Arbeitsvorschriften

### *N-Benzyliden-p-toluolsulfonamid ((27), R: p-CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-) [54]*

Durch eine Lösung von 0,1 Mol Benzaldehyd und 0,1 Mol N-Sulfinyl-p-toluolsulfonamid (2a) in 50 ml Benzol wird ein langsamer Strom trockenes HCl-Gas geleitet, die Lösung zum Sieden erhitzt und im HCl-Strom 1 Std. unter Rückfluß gekocht. Das Benzol wird im Vakuum abdestilliert und der Rückstand aus Äthanol umkristallisiert. Ausbeute 98%, Fp = 107 °C.

### *2-(p-Toluolsulfonyl)-3-trifluormethyl-2-aza-bicyclo[2.2.2]oct-5-en [50]*

3,2 g N-Trifluoräthyliden-p-toluolsulfonamid (27b) und 1,1 g Cyclohexa-1,3-dien werden in 7 ml wasserfreiem Benzol 7,5 Std. unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird abgesaugt und der Rückstand aus Äthanol umkristallisiert. Ausbeute 4,0 g (95%), Fp = 90 °C.

### *4,5-Dimethyl-1-(p-toluolsulfonyl)-1,2,3,6-tetrahydropyridin-2-carbonsäure-n-butylester (28d) [49, 55]*

14,0 g N-(n-Butoxycarbonylmethylen)-p-toluolsulfonamid (27a) und 4,1 g Dimethylbutadien werden in 25 ml wasserfreiem Benzol 10 Std. gekocht. Anschließend dampft man das Lösungsmittel im Vakuum ab. Man erhält 89% Rohausbeute des Esters, der durch Chromatographie an Kieselgel (CHCl<sub>3</sub>) gereinigt werden kann.

### *4,5-Dibrom-4,5-dimethyl-1-(p-toluolsulfonyl)-piperidin-2-carbonsäure-n-butylester [55]*

Zu 13 g rohem 4,5-Dimethyl-1-(p-toluolsulfonyl)-1,2,3,6-tetrahydropyridin-2-carbonsäure-n-butylester (28d) in 15 ml CCl<sub>4</sub> werden unter Eiskühlung 5,7 g Brom in 15 ml CCl<sub>4</sub> getropft. Man lässt über Nacht stehen, destilliert das Lösungsmittel im Vakuum ab und schüttelt den Rückstand mit 20% Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung aus. Ausbeute 58,5%, Fp = 103 bis 105 °C (Äthanol).

### *2-Carboxy-4,5-dimethyl-pyridiniumchloridhydrat [55]*

2,9 g 4,5-Dibrom-4,5-dimethyl-1-(p-toluolsulfonyl)-piperidin-2-carbonsäure-n-butylester werden mit 4 g KOH in 30 ml absolutem Äthanol 4,5 Std. gekocht. Man versetzt mit Wasser und destilliert den Alkohol ab. Die wäßrige Lösung wird zur Entfernung unverseiften Materials ausgeäthert, anschließend mit HCl angesäuert und erneut ausgeäthert. Die Wasserphase wird zur Trockene eingedampft, der Rückstand mit 50 ml absolutem Äthanol ausgekocht, filtriert und eingedampft. Der so erhaltene Rückstand wird 30 min mit 10 ml konzentrierter HCl gekocht, eingedampft und aus Tetrahydrofuran/Eisessig (1:1) unter Zusatz von etwas konzentrierter HCl umkristallisiert. Ausbeute 63%, Fp = 228 °C.

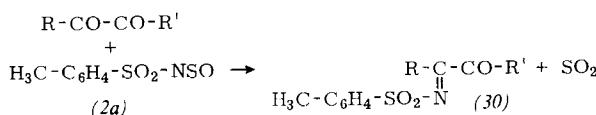
#### 1.2.3.2. Darstellung von Sulfonyliminen, Sulfonylformamidinen und Nitrilen

Während Benzophenon mit N-Sulfinyl-p-toluolsulfonamid (2a) auch in Gegenwart von AlCl<sub>3</sub> nicht reagiert, setzt sich Benzil analog Benzaldehyd beim Kochen mit

[54] D. Sommerfeld, Dissertation, Technische Hochschule München, 1966.

[55] U. Wagner, Diplomarbeit, Technische Hochschule München, 1965.

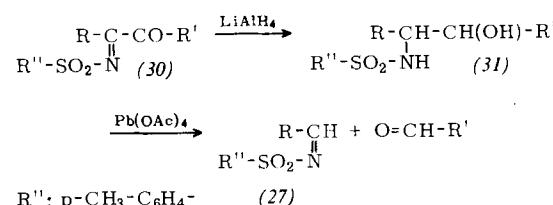
(2a) in Benzol in Gegenwart von AlCl<sub>3</sub> glatt zu Benzilmono-p-toluolsulfonylimin (30a) um. Eine Weiterreaktion zu Benzildiimin-Derivaten konnte auch mit überschüssigem (2a) nicht beobachtet werden [56].



- (a) R = R': C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-
- (b) R : p-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-, R' : C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-
- (c) R = R': p-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-
- (d) R = R': p-H<sub>3</sub>C-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-

Analog reagieren p-Chlor-, p,p'-Dichlor- und p,p'-Dimethylbenzil, dagegen tritt keine Reaktion mit p-Methoxy- und p,p'-Dimethoxybenzil ein: hier werden die Ausgangsprodukte zurückgewonnen.

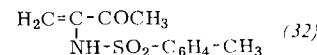
Allgemein sind Derivate des N-Toluolsulfonylbenzilmonoimins gegen Hydrolyse beständiger als die von Benzaldehyd abgeleiteten N-Arylsulfonylimine; die Benzilderivate werden jedoch glatt durch verdünnte Salzsäure beim Kochen zum Ausgangsbenzilderivat und Sulfonamid hydrolysiert. Das Derivat (30c) des p,p'-Dichlorbenzils ist unter diesen Bedingungen relativ stabil, es lässt sich auch nicht [im Gegensatz zu (30a)] mit NaBH<sub>4</sub> reduzieren. LiAlH<sub>4</sub> reduziert alle N-Sulfonylbenzilmonoiminderivate zum Aminoalkohol (31).



Diese Reduktion kann zur Ermittlung der Konstitution des Produkts (30b) aus p-Chlorbenzil und N-Sulfinyl-p-toluolsulfonamid (2a) benutzt werden: Nach Criegee [57] werden N-Toluolsulfonylaminooalkohole durch Bleitetraacetat unter Bildung von N-Toluolsulfonyliminen gespalten. (30b) ergab so neben Benzaldehyd das zu erwartende p-Chlorbenzaldehyd-(p-toluolsulfonylimin) [(27), R: p-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-], das zum Vergleich aus p-Chlorbenzaldehyd und (2a) synthetisiert wurde.

Allgemein begünstigen danach Elektronenakzeptorgruppen die Umsetzung von Benzilderivaten mit N-Sulfinyl-p-toluolsulfonamid (2a). Auch bei p-Chlorbenzil reagiert diejenige Carbonylgruppe, aus der stärker Elektronen abgezogen werden. Starke Elektronendonatorgruppen, wie die p-ständige Methoxygruppe, verhindern die Reaktion.

Diacetyl reagiert ebenfalls mit N-Sulfinyl-p-toluolsulfonamid (2a); nach Analyse, IR- und NMR-Spektren entsteht hier das N-(p-Toluolsulfonyl)-enamin (32) als tautomere Form des N-(p-Toluolsulfonyl)-monoimins.



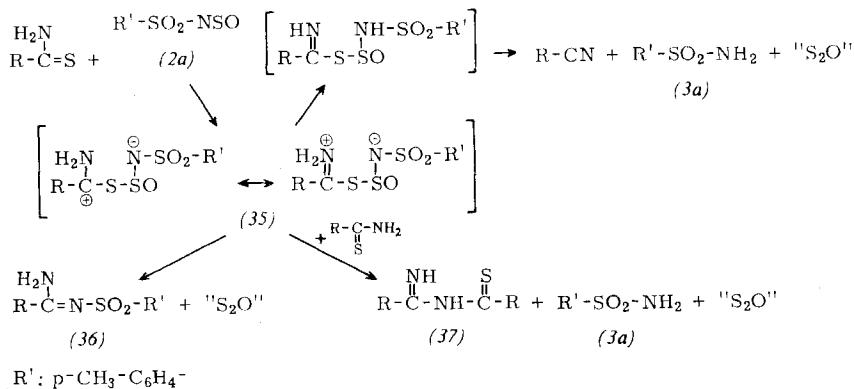
Formamid ergibt mit N-Sulfinyl-p-toluolsulfonamid (2a) unter Wasserabspaltung Blausäure. N,N-disubstituierte Formamide reagieren analog den aromatischen Aldehyden unter SO<sub>2</sub>-Abspaltung zu N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>-disubstituierten N<sup>2</sup>-Arylsulfonylformamidinen (24) [48];

[56] G. Kresze, D. Sommerfeld u. R. Albrecht, Chem. Ber. 98, 601 (1965).

[57] R. Criegee in W. Foerst: Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie. Verlag Chemie, Berlin 1944, Bd. 1, S. 35.



derivate – als Neben- oder Hauptprodukte gefunden. Welchen Verlauf die Reaktion nimmt, hängt von der Art der Thioxoverbindung ab; anscheinend ist das

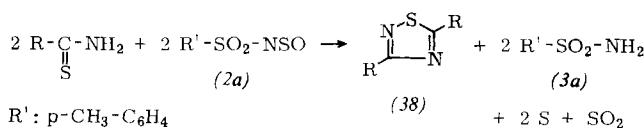


Mengenverhältnis der einzelnen Produkte auch lösungsmittelabhängig. Über das Zwischenprodukt (35) könnten sich alle drei Produkte bilden [14].

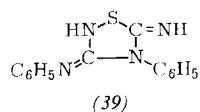
Das (stark positivierte) S-Atom der N-Sulfinylverbindung reagiert mit dem negativierten S-Atom der Thioxogruppe. Beide Polarisationsarten sind nachgewiesen und üblich: bei den N-Sulfinylsulfonamiden (2) durch die Umsetzung mit Pyridin-N-oxiden [40], bei den Thionamiden durch viele Umsetzungen. Das entstehende dipolare Produkt (35) kann sich in verschiedener Weise stabilisieren:

1. durch  $S_2O$ -Abspaltung zum Sulfonylamidin (36),
2. durch Protonenübergänge,  $S_2O$ - und Toluolsulfonamid-Abspaltung zum Nitril und
3. durch  $S_N$ -Reaktion am C-Atom mit dem N-Atom eines zweiten Thionamidmoleküls. Dabei entsteht nach Protonenübergang,  $S_2O$ - und Toluolsulfonamid-Abspaltung das Thioacylamidin (37). Die Thioacylamidine (37) gehen durch Oxidation leicht in 3,5-disubstituierte 1,2,4-Thiadiazole (38) über.

Bei der Reaktion von N-Sulfinyl-p-toluolsulfonamid (2a) mit N-unsubstituierten aliphatischen oder aromatischen Thionamiden entstehen in mäßiger bis befriedigender Ausbeute die 1,2,4-Thiadiazole (38),



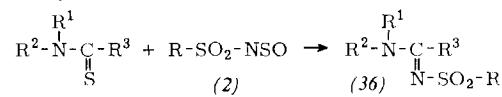
zum Teil werden als Nebenprodukte die den Thionamiden entsprechenden Nitrile gebildet. Aus N-Phenylthioharnstoff entsteht die auch durch  $H_2O_2$ -Oxidation erhältliche „Hectorsche Base“ (39).



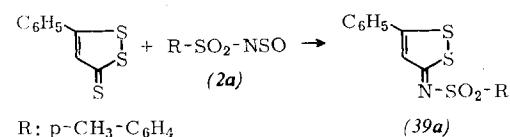
Der Übergang aromatisches Thionamid  $\rightarrow$  3,5-Diaryl-1,2,4-thiadiazol sowie die Umsetzung von Thioharnstoffen zu Hectorschen Basen gelingt mit vielerlei Reagentien, bei den aliphatischen Verbindungen versagen

allerdings viele dieser Verfahren. Hier kann die Umsetzung mit den N-Sulfinylsulfonamiden (2) für präparative Zwecke günstig sein.

$N^2$ -Sulfonylamidine (36) werden bei der Umsetzung von N-Sulfinylsulfonamiden (2) mit Thioformamid, N-substituierten Thionamiden [14] und N,N-disubstituierten Thioharnstoffen [46] erhalten,



bei N-Acylthioharnstoffen [63] und bei der Umsetzung von überschüssigem Thiobenzamid mit N-Sulfinylsulfonamiden (2) treten die  $N^2$ -Sulfonylamidine (36) als Nebenprodukte auf. Auch 1,2-Dithiacyclopent-3-en-5-thione (Trithione) reagieren mit (2a) unter Sulfonyliminübertragung [63].



#### Arbeitsvorschrift

*N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>-Dimethyl-N<sup>2</sup>-p-toluolsulfonylbenzamidin ((36), R: p-CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-, R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>: CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>: C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-) [14, 63]*

Zu 2,0 g N,N-Dimethylthiobenzamid in 50 ml wasserfreiem Chloroform wird allmählich die Lösung von 2,7 g N-Sulfinyl-p-toluolsulfonamid (2a) in 25 ml Chloroform zugegeben und anschließend 16 Std. gekocht. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand mit Äthanol ausgekocht. Das aus der heiß filtrierten Lösung auskristallisierende Produkt kann aus Äthanol und Acetonitril umkristallisiert werden. Ausbeute 2,7 g (75%), Fp = 161–162 °C.

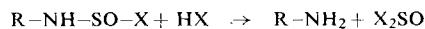
#### 1.2.4. Additionen protonenaktiver Verbindungen

Der Polarität der S=N-Bindung der N-Sulfinylverbindungen entsprechend reagieren sie mit Partnern der Form HX nach dem Schema



[63] A. Horn, Dissertation, Technische Hochschule München, 1966.

In den meisten Fällen setzt sich dieses primäre Additionsprodukt mit einem zweiten Mol HX rasch weiter um:

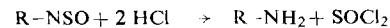


Bei der Reaktion wird eine Sulfinylgruppe übertragen. Die entstandene Sulfinylverbindung kann sich wie das Primärprodukt weiter umwandeln. Darin – speziell bei den Reaktionen mit Amidinen, aktiven Methylenverbindungen und Thiolen – liegt die präparative Bedeutung der „Umsulfinylierung“. Allgemein verlaufen die HX-Additionen bei den N-Sulfinylsulfonamiden (2) sehr viel schneller als bei den N-Sulfinylaminen (1), in vielen Fällen sind nur die reaktiveren Sulfonamidderivate zu verwenden.

#### 1.2.4.1. Addition von Wasser, Alkoholen oder Halogenwasserstoff

Die einfachste HX-Addition ist die Hydrolyse, die anscheinend säure- und basenkatalysiert ist. N-Sulfinylsulfonamide (2) und aliphatische N-Sulfinylamine sind äußerst feuchtigkeitsempfindlich; aromatische N-Sulfinylamine (1) sind hydrolysebeständiger. N-Sulfinylmesidin lässt sich ohne nennenswerte Zersetzung mit Wasserdampf destillieren [64].

Analog der Hydrolyse verläuft die Alkoholyse zu Sulfiten ( $(RO)_2SO$ ) [65]. Hier wurde qualitativ nachgewiesen, daß Elektronenakzeptorgruppen als Substituenten bei N-Sulfinylaminen die Reaktivität erhöhen. Die bei der Alkoholyse als Primärstufe zu formulierenden Ester  $R-NH-SOOR'$  sind sehr unbeständig und reagieren sofort weiter [66]. Die Umsetzung der N-Sulfinylamine mit trockenem Halogenwasserstoff stellt eine Umkehr ihrer Bildung dar,



sie ist zur Herstellung von reinem Thionylchlorid empfohlen worden [67].

Diese Reaktion spielt nach *Smith* und *King* [68] auch bei der von *Carré* und *Libermann* [69] mitgeteilten Umsetzung von N-Sulfinylaminen (1) mit Carbonsäuren zu Säureaniliden eine Rolle: reine HCl- und  $SOCl_2$ -freie Verbindungen reagieren hierbei nicht.

Die N-Sulfinylsulfonamide (2), deren Bildungsgeschwindigkeit aus Sulfonamiden (3) und  $SOCl_2$  wesentlich geringer ist als die der N-Sulfinylamine (1) (vgl. Abschnitt 1.1.1.2.), sind gegen die Rückspaltung mit HCl beständiger [54].

Anders als die N-Sulfinylamine (1) reagiert aber im Hochvakuum destilliertes N-Sulfinyl-p-toluolsulfonamid (2a), das sicher keine chlorhaltigen Verunreinigungen mehr enthält, mit trockener Essigsäure glatt und in guter Ausbeute zu N-

[64] A. Michaelis u. G. Junghans, Liebigs Ann. Chem. 274, 233 (1893).

[65] W. T. Smith jr., D. Trimmell u. L. D. Grinner, J. org. Chemistry 24, 664 (1959); W. T. Smith jr. u. L. D. Grinner, ibid. 26, 2133 (1961); L. Jannelli, L. Senatore u. C. Carpanelli, Ann. Chimica 53, 1150 (1963).

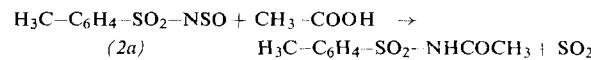
[66] G. Zinner, Chem. Ber. 91, 966 (1958).

[67] P. Carré u. D. Libermann, Bull. Soc. chim. France [5] 6, 579 (1939).

[68] W. T. Smith jr. u. G. G. King, J. org. Chemistry 24, 976 (1959).

[69] P. Carré u. D. Libermann, C.R. hebdo. Séances Acad. Sci. 194, 2218 (1932).

Acetyl-p-toluolsulfonamid [52], so daß wir in diesem Fall die direkte Reaktion für wahrscheinlich halten:



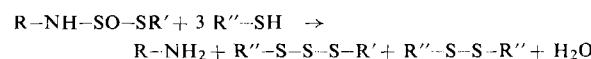
Daß HCl auch als Katalysator bei manchen Umsetzungen der N-Sulfinylverbindungen wirkt, war schon in Abschnitt 1.2.3.1 erwähnt worden. Überhaupt sind anscheinend manche Diskrepanzen in den Aussagen über die Reaktivität und Reaktionsart von N-Sulfinylaminen und -sulfonamiden durch die Gegenwart oder Abwesenheit von HCl oder  $SOCl_2$  im Reaktionsgemisch (von der Darstellung der N-Sulfinylverbindung her) zu erklären.

#### 1.2.4.2. Darstellung unsymmetrisch substituierter Trisulfide

Bei der Umsetzung von N-Sulfinylaminen (1) [70] oder N-Sulfinyl-p-toluolsulfonamid (2a) mit Thiolen gelingt es, den ersten Schritt der „Umsulfinylierung“ getrennt durchzuführen:

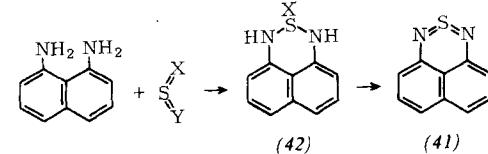
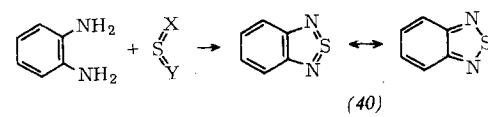


Man gelangt in exothermer Reaktion zu N-Aryl-amidothiosulfiten (N-Arylthionamidsäurethioestern) (39b), deren N-S-Einfachbindung leicht gespalten wird; die Umsetzung mit Thiolen kann zur Darstellung unsymmetrisch substituierter Alkylaryltrisulfide dienen [70]:



#### 1.2.4.3. Darstellung von N-Sulfinylverbindungen, 2,1,3-Thiadiazolen, 2,1,3-Thiadiazinen und Benzo-1,2,4-thiadiazinen

Präparativ bedeutsam ist die Umsetzung von N-Sulfinylaminen oder -sulfonamiden mit Verbindungen, die Aminogruppen enthalten. Hier tritt im allgemeinen glatte Umsulfinylierung ein, vor allem, wenn der Basizitätsunterschied zwischen eingesetzter und entstehender Aminoverbindung groß ist [73]. Daher sind besonders die N-Sulfinylsulfonamide (2) für die Darstellung anderer N-Sulfinylverbindungen gut geeignet: Nicht nur empfindliche N-Sulfinylamine (vgl. Abschnitt 1.1.1.), sondern auch N-Sulfinyl-säurehydrazide [71], -hydroximsäureamid-O-äther [72] und -sulfensäureamide [4] lassen sich durch Umsulfinylierung mit N-Sulfinyl-p-toluolsulfonamid (2a) und Analogen darstellen.



[70] G. Kresze u. H. P. Patzschke, Chem. Ber. 93, 380 (1960).

[71] G. Kresze, A. Horn, R. Philippson u. A. Trede, Chem. Ber. 98, 3401 (1965).

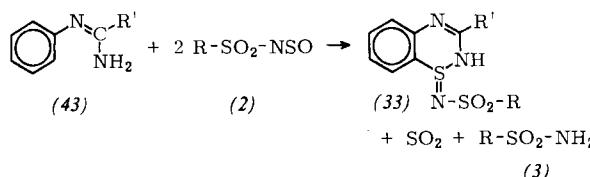
[72] Chr. Seyfried, Dissertation, Technische Hochschule München, 1966.

[73] W. T. Smith jr., W. K. Plucknett u. T. L. Dawson, US Dept. Commerce, Office Tech. Serv., PB Rept. 153451, Chem. Abstr. 58, 11180h (1963).

Bei der Umsetzung aromatischer o- oder peri-Diamine mit Verbindungen des Typs X=S=Y entstehen Benzo-2,1,3-thiadiazole [Piazthiole, (40)] [9, 22, 74–78] bzw. Naphtho[1,8,a–c,d]thiadiazine (41) [79, 80].

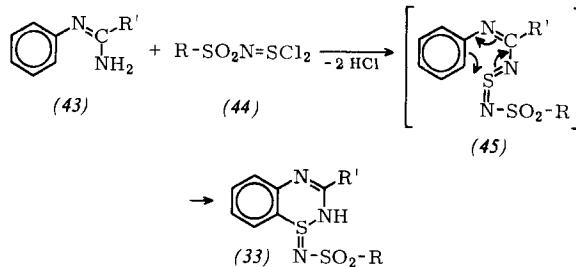
Diese Ringschlußreaktionen verlaufen mit zunehmender Leichtigkeit mit den Reagentien  $\text{SO}_2$  [9, 76, 79],  $\text{SOCl}_2$  [22, 74], Ar-NSO [74, 75, 77, 79, 80] und  $(\text{RSO}_2\text{N})_2\text{S}$  [78]. Isolierbare Zwischenprodukte sind Mono-N-sulfinylamine [75] sowie das cyclische Sulfinyldiamid (42),  $\text{X}=\text{O}$  [79, 80]. Auf diese Weise sind zahlreiche auch heterosubstituierte Derivate von (40) und (41) dargestellt worden.

Zunächst überraschend verläuft die Umsetzung von  $\text{N}^2\text{-Arylamidinen}$  (43) [81] mit N-Sulfinylsulfonamiden (2): sie reagieren schon bei Zimmertemperatur in Chloroform. Dabei entstehen die 1-N-Arylsulfonylimine (33) der 2H-1,2,4-Benzothiadiazine in oft über 90-proz. Ausbeute. Statt der Amidine (43) lassen sich auch ähnliche Verbindungen einsetzen, z.B. N-Arylguanidine ( $\text{R}'=\text{NR}_2''$ ), -isoharnstoffe ( $\text{R}'=\text{OR}''$ ) und -isothioharnstoffe ( $\text{R}'=\text{SR}''$ ).



Läßt man (43) und (2) im Molverhältnis 1:1 aufeinander einwirken, so entsteht ebenfalls nur (33); die Hälfte des eingesetzten Amidins wird zurückhalten. Die große Leichtigkeit, mit der der aromatische Kern angegriffen wird, ist besonders bemerkenswert: auch starke Elektronenakzeptoren (NO<sub>2</sub> in p-Stellung, SO<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> in m-Stellung zur Angriffsstelle) verhindern die Reaktion nicht.

Ebenso wie die N-Sulfinylsulfonamide (2) reagieren die Arylsulfonyliminoschwefeldichloride (44); hierbei ist nur 1 Mol (44) pro Mol (43) notwendig, wenn die entstehende HCl durch eine zugesetzte Base gebunden wird. Ähnlich wie bei der Umsetzung der Arylsulfonyliminoschwefeldichloride (44) mit prim. aromatischen Aminen [78] ist auch hier zunächst die Bildung eines Schwefeldiimids (45)



[74] W. G. Pessin, A. M. Chalezki u. Tschjji-tschiun Tschjao, Doklady Akad. Nauk. SSSR 106, 88 (1956) und folgende Arbeiten.

[75] Y. F. Shealy, J. D. Clayton u. J. A. Montgomery, J. org. Chemistry 27, 2154 (1962).

[76] W. T. Smith jr. u. W.-Y. Chen, J. org. Chemistry 27, 676 (1962).

[77] M. P. Cava u. R. H. Schlessinger, Tetrahedron Letters 1964, 3815.

[78] E. S. Lewtschenko u. A. W. Kirsanow, Ž. org. Chim. 1, 300 (1965).

[79] R. Dietz, Chem. Commun. (London) 1964, 57.

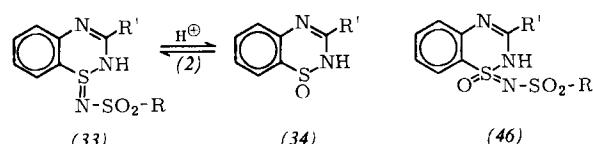
[80] H. Behringer u. K. Leiritz, Chem. Ber. 98, 3196 (1965).

[81] G. Kresze, Chr. Seyfried u. A. Trede, Tetrahedron Letters 1965, 3933.

anzunehmen. Dieses ist aber offensichtlich instabil und geht unter Valenzisomerisierung und Protonenwanderung in das stabile Benzothiadiazinderivat (33) über. Für die Isomerisierung von Imidoylisothiocyanaten zu Chinazolinthionen wurde kürzlich ein analoger Mechanismus vorgeschlagen [82]. Die Umsetzung ist danach einer innermolekularen „polaren“ Diensynthese vergleichbar.

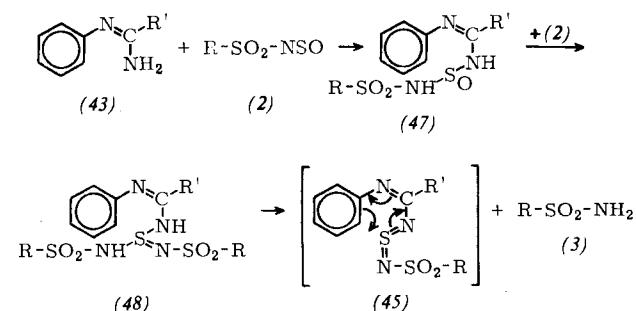
Es liegt nahe, (45) auch bei der Reaktion mit N-Sulfinylsulfonamiden als Zwischenprodukt anzunehmen. Hierfür spricht auch, daß N-Phenyl-N'-methylbenzamidin nicht zum methylsubstituierten Benzothiadiazin reagiert: Hier ist die Bildung eines Schwefeldiimids ohne Bruch einer C–N-Bindung nicht denkbar.

Durch Solvolysen der 2H-Benzothiadiazinderivate (33) mit Eisessig, Ameisensäure oder Schwefelsäure entstehen die 2H-1,2,4-Benzothiadiazin-1-oxide (34).

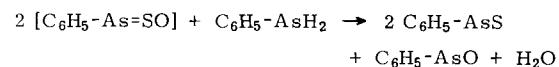
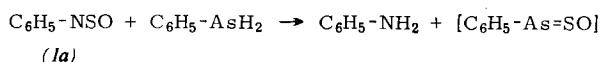
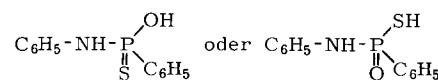
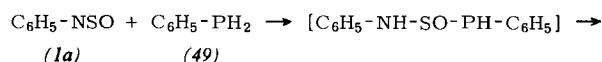


Die Struktur der Ausgangsstoffe (33) wurde durch Oxidation der Sulfoxide (34) mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  in Eisessig zu den bekannten 2H-1,2,4-Benzothiadiazin-1,1-dioxiden bewiesen. Die Reduktion von (34) mit Zink und Eisessig verläuft anomal: unter Ringverengung entstehen Benzothiazole. Durch Oxidation der 1-Sulfonylimino-2H-benzothiadiazine (33) mit alkalischem Permanganat bilden sich die Sulfoximidanaloga (46).

Nach den bisherigen Ergebnissen [16] wird bei der „Sulfinylierung“ der Amidine (43) das Primäraddukt (47) durch Umsetzung mit einem zweiten Mol (2) unter



Sulfonylimin-Übertragung (vgl. Abschnitt 1.2.3.3.) abgefangen, das entstehende Guanidin-Analoge (48), ein Schwefligsäurediamid-imid, geht dann unter Sulfonamid-Abspaltung in das als Zwischenprodukt gesicherte Schwefeldiimid (45) über.



[82] H. M. Blatter u. H. Lukaszewski, Tetrahedron Letters 1964, 855.

Auch bei der Reaktion von N-Sulfinylanilin (*1a*) mit Phenylphosphin (*49*) [83] und Phenylarsin [84] wandelt sich das Primärraddukt in komplexer Weise weiter um.

### Arbeitsvorschriften

#### 7-Amino-1,2,5-thiadiazolo[3,4-d]pyrimidin [75]

Zu 1 mMol 4,5,6-Triaminopyrimidin in 10 ml Pyridin werden unter Stickstoff und Ausschluß von Feuchtigkeit 3 mMol N-Sulfinylanilin (*1a*) zugegeben und 4 $\frac{3}{4}$  Std. auf 110 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und zur Entfernung von Pyridin und Anilin mehrfach nach Zusatz von Äthanol/Wasser im Vakuum abgedampft. Der Rückstand wird mit wäßrigem Alkohol behandelt und abgesaugt. Ausbeute 94%, gelbe Kristalle vom Fp = 250 °C.

#### 3-Phenyl-1-(*p*-toluolsulfonylimino)-benzo-2H-1,2,4-thiadiazin ((33), R: *p*-CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-; R': C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-) [60, 81]

21,7 g N-Sulfinyl-p-toluolsulfonamid (*2a*) werden in 150 ml CHCl<sub>3</sub> gelöst und 9,8 g festes N-Phenylbenzimidin zugegeben. Unter Erwärmung und Rotfärbung setzt die SO<sub>2</sub>-Entwicklung ein. Nach 6-stündigem Stehen bei Raumtemperatur wird der ausgefallene Niederschlag abgesaugt und (zur Entfernung des p-Toluolsulfonamids) mit Essigester bei Raumtemperatur digeriert. Ausbeute 18,8 g (95%), Fp = 208–208,5 °C (Dimethylsulfoxid/Essigester).

#### 3-Phenylbenzo-2H-1,2,4-thiadiazin-1-oxid ((34), R': C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-) [60, 81]

25 g 3-Phenyl-1-(*p*-toluolsulfonylimino)-benzo-2H-1,2,4-thiadiazin werden in 500 ml Eisessig dispergiert und unter Rühren langsam auf 120 °C erhitzt. Die Substanz geht unter leichter Gelbfärbung in Lösung. Nach dem Abkühlen wird die Lösung in das gleiche Volumen Wasser eingetragen und abgesaugt, 10,0 g Ausbeute. Durch Eindampfen des Filtrats im Vakuum und Auskochen des Rückstandes mit Wasser lassen sich weitere 2,7 g gewinnen. Ausbeute 12,7 g (83%), Fp = 250–252 °C (Äthanol).

#### 3-Phenylbenzo-2H-1,2,4-thiadiazin-1,1-dioxid [60]

0,6 g 3-Phenylbenzo-2H-1,2,4-thiadiazin-1-oxid werden in heißem Eisessig gelöst und in der Hitze mit überschüssigem 30-proz. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> versetzt. Man erhitzt 1 Std. auf dem Wasserbad, läßt mehrere Stunden bei Raumtemperatur stehen und saugt ab. Ausbeute 0,3 g (47%), Fp = 306–308 °C.

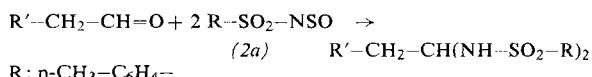
#### 3-Phenyl-1-(*p*-toluolsulfonylimino)-benzo-2H-1,2,4-thiadiazin-1-oxid (46) [60, 81]

3 g 3-Phenyl-1-(*p*-toluolsulfonylimino)-benzo-2H-1,2,4-thiadiazin werden in 60 ml 2N NaOH gelöst. Man tropft in der Siedehitze unter Rühren die Lösung von 3 g KMnO<sub>4</sub> in 50 ml Wasser zu. Anschließend wird 1 Std. auf dem Wasserbad erhitzt, nach dem Abkühlen angesäuert und das ausgefallene

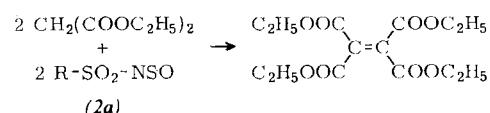
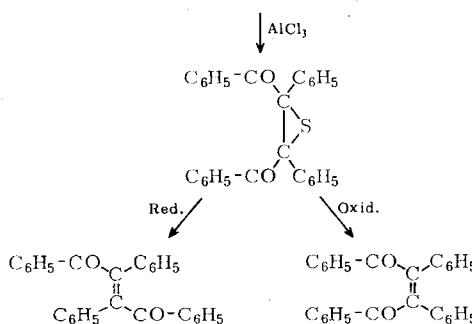
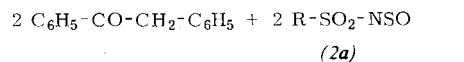
MnO<sub>2</sub> mit NaHSO<sub>3</sub> reduziert, bis der Niederschlag farblos geworden ist. Er wird abgesaugt und mit viel Wasser gewaschen. Ausbeute 0,9 g (29%), Fp = 248–250 °C/Zers. (Äthanol/Benzylalkohol).

### 1.2.4.4. Darstellung tetrasubstituierter Äthylene

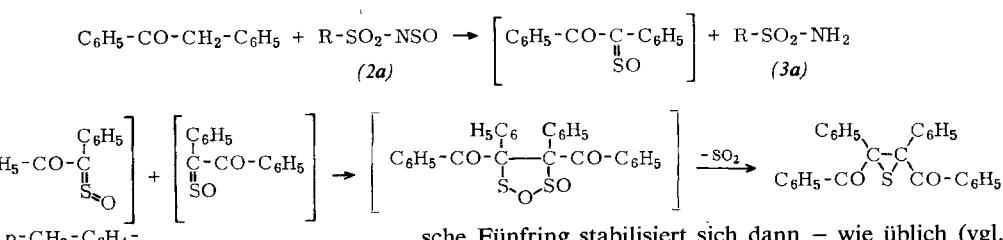
Im Prinzip sollten auch Verbindungen mit acidifizierten Methylengruppen der „Umsulfinylierung“ mit N-Sulfinylverbindungen unterliegen; dabei sollten Sulfine RR'C=SO zumindest als Primärprodukte entstehen. Wie in Abschnitt 1.2.3.1. erwähnt, werden bei der Umsetzung aliphatischer Aldehyde mit N-Sulfinyl-p-toluolsulfonamid (*2a*) jedoch nur 1,1-Bis-(*p*-toluolsulfonamido)alkane gefunden [48],



bei Carbonylverbindungen wie Cyclohexanon ließ sich bisher nur p-Toluolsulfonamid (*3a*) isolieren. Bei Malonester dagegen sowie bei Desoxybenzoin und dessen Derivaten nimmt die Umsetzung in Gegenwart von AlCl<sub>3</sub> einen anderen Verlauf: hier erhält man tetrasubstituierte Äthylene oder, als deren Vorstufen, Thiirane [54]:



Plausibel wäre folgende Vorstellung für den Verlauf dieser oxidativen Dimerisierung der Methylenkomponente: zuerst erfolgt „Umsulfinylierung“ zum Sulfin, dessen C=SO-System in der zweiten Stufe, einer 1,3-dipolaren Cycloaddition, sowohl als 1,3-Dipol als auch als Dipolarophil reagiert. Der entstehende heterocyclische Fünfring stabilisiert sich dann – wie üblich (vgl. Abschnitt 1.2.2.2.) – unter SO<sub>2</sub>-Abspaltung zum Thiiran.



[83] L. Anschütz u. H. Wirth, Naturwissenschaften 43, 16 (1956).  
[84] L. Anschütz u. H. Wirth, Naturwissenschaften 43, 59 (1956).

## Arbeitsvorschriften

### 1,2-Diphenyl-1,2-dibenzoylthiiran [54]

Zu 0,1 Mol N-Sulfinyl-p-toluolsulfonamid (*2a*) in 50 ml wasserfreiem Äther wird unter Eiskühlung und Röhren eine Lösung von 0,1 Mol Desoxybenzoin und 0,01 Mol AlCl<sub>3</sub> in 150 ml Äther getropft und noch 4 Std. unter Kühlung geführt. Nach 2 Tagen wird das auskristallisierte p-Toluolsulfonamid (*3a*) abgesaugt, der Äther im Vakuum in der Kälte vertrieben und der ölige Rückstand in 80 ml Petroläther aufgenommen. Nach dem Filtrieren und Abdestillieren des Petroläthers im Vakuum hinterbleibt das Thiiran als gelbes Öl. Ausbeute 10,1 g (46,5%). Das Thiiran kann durch Chromatographie an Kieselgel (Elutionsmittel Benzol) gereinigt werden, Fp = 104–105 °C.

### cis-Dibenzoylstilben [54]

4 g rohes 1,2-Diphenyl-1,2-dibenzoylthiiran werden in 50 ml Nitrobenzol gelöst und 2 Std. gekocht. Das Nitrobenzol wird mit Wasserdampf abdestilliert und der Rückstand aus Äthanol umkristallisiert. Ausbeute 85%, Fp = 211 °C.

### trans-Dibenzoylstilben [54]

Zur siedenden Lösung von 5 g rohem 1,2-Diphenyl-1,2-dibenzoyl-thiiran in 40 ml wasserfreiem Äther werden 3,4 g Triäthylphosphit in 40 ml wasserfreiem Äther getropft und weitere 4 Std. gekocht. Der Äther wird abdestilliert und der Rückstand aus 80-proz. Äthanol umkristallisiert. Ausbeute 85%, Fp = 231 °C.

### Äthylentetracarbonsäure-tetraäthylester [54]

0,1 Mol Malonester, 0,01 Mol AlCl<sub>3</sub> und 0,1 Mol N-Sulfinyl-p-toluolsulfonamid (*2a*) in 50 ml Nitromethan werden 6 Std. gekocht. Nach dem Erkalten wird das auskristallisierte p-Toluolsulfonamid (*3a*) abgesaugt, das Nitromethan im Vakuum abdestilliert und anschließend der Rückstand bei 10<sup>-2</sup> Torr destilliert. Ausbeute 38%, Fp = 52 °C.

## 1.2.5. Darstellung kernhalogenierter Anilin- und Phenylendiaminderivate

Bei der Halogenierung empfindlicher Amine hat sich die Sulfinylgruppe als Schutzgruppe für den NH<sub>2</sub>-Rest bewährt.

In Chloroform wird zwar bei der Reaktion von N-Sulfinylanilin (*1a*) mit Chlor oder Brom die NSO-Gruppe gespalten (Endprodukte sind 2,4,6-Trihalogen-anilin und Thionylhalogenid), in Thionylchlorid als Lösungsmittel lässt sich jedoch bei der Chlorierung N-Sulfinyl-2,4,6-trichloranilin gewinnen. Auf diese Weise ist auch eine Kernhalogenierung von m- und p-Phenylendiamin möglich; die so erhaltenen 2,4,6-tri- bzw. 2,3,5,6-tetrachlorierten N-Sulfinyl-derivate können mit Alkali oder heißen Säuren zu den Aminen verseift werden [85].

## Arbeitsvorschrift

### N,N'-Disulfinyl-2,3,5,6-tetrachlor-p-phenylen-diamin [85]

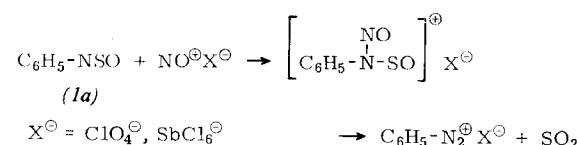
108 g (1 Mol) p-Phenylen-diamin werden unter Röhren portionsweise innerhalb von 30 min in 600 ml (8,25 Mol) SOCl<sub>2</sub> eingetragen. Die Temperatur wird dabei durch ein 50–55 °C

[85] G. Ottmann u. H. Hooks, J. org. Chemistry 30, 952 (1965).

warmes Ölbad auf 50–65 °C gehalten. Nach weiterem zweistündigem Röhren werden 281 g (7,92 Mol) Chlor innerhalb von 4,5 Std. bei 55–65 °C eingeleitet. Sobald Chlor im Kühler erscheint, ist die Chlorierung beendet. Das Gemisch wird auf 0 °C abgekühlt, das auskristallisierte N,N'-Disulfinyl-2,3,5,6-tetrachlor-p-phenylen-diamin abgesaugt und aus CCl<sub>4</sub> umkristallisiert; gelbe Nadeln, Ausbeute 250 g (75%), Fp = 171–172 °C. Behandlung mit 15-proz. NaOH bei Raumtemperatur oder mit siedender Salzsäure gibt nahezu quantitativ 2,3,5,6-Tetrachlor-p-phenylen-diamin, Fp = 224–225 °C.

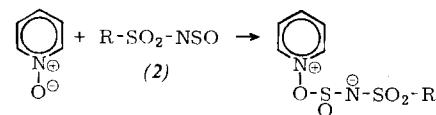
## 1.2.6. Diazoniumsalze und Sulfinsäureamide

Bei polaren oder ionischen, salzartigen Additions-partnern kann die Umsetzung mit N-Sulfinylverbindungen oft als Primärreaktion an einem Atom des NSO-Systems aufgefaßt werden. So formuliert Bott [86] die Bildung von Diazoniumsalzen bei der Reaktion von (*1*) mit Nitrosylperchlorat oder -hexachloroantimonat in Dichloräthan bei –10 °C bis 0 °C über ein N-Nitroso-derivat:

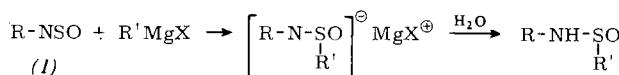


Die Ausbeuten an reinen Aryldiazonium-hexachloroantimonaten liegen über 90%.

Ein Angriff nur am S-Atom der N-Sulfinylgruppe liegt bei der Umsetzung von (*2*) mit Pyridin-N-oxiden vor [40].



Dieser Reaktionstyp liegt wahrscheinlich auch den Additionen metallorganischer Verbindungen zugrunde: Die Addition an N-Sulfinylamine kann mit Grignard-Verbindungen [19, 87] und mit lithiumorganischen Verbindungen [88] durchgeführt werden. Vorsichtige Hydrolyse der Addukte gibt in guter Ausbeute Sulfinsäureamide.



Nur bei der Reaktion von Phenylmagnesiumbromid mit N-Sulfinyl-tert.-butylamin zeigt die schlechte Ausbeute (7% statt sonst 72–92%) den Einfluß sterischer Hinderung auf die Umsetzung an, N-Sulfinylmesidin reagiert dagegen normal [89].

Mit tertiären Aminen geben N-Sulfinylsulfonamide (*2*) zuerst einen braunroten Charge-transfer-Komplex, anschließend tritt unter Abspaltung von SO<sub>2</sub> Selbst kondensation zu Schwefeldiimiden ein (vgl. Abschn. 2.1.2.).

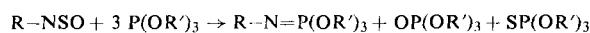
[86] K. Bott, Angew. Chem. 77, 132 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 148 (1965).

[87] A. Sonn u. E. Schmidt, Ber. dtsch. chem. Ges. 57, 1355 (1924); H. Gilman u. H. L. Morris, J. Amer. chem. Soc. 48, 2399 (1926); H. Gilman, J. E. Kirby u. C. R. Kinney, ibid. 51, 2252 (1929).

[88] A. Schönberg, A. Stephenson, H. Kalschmitt, E. Petersen u. H. Schulzen, Ber. dtsch. chem. Ges. 66, 237 (1933).

[89] W. T. Smith jr., Poo An Thio u. M. Grasley, J. org. Chemistry 27, 692 (1962).

N-Sulfinylanilin (*1a*) sowie N-Sulfinylphosphorsäureamid-dialkylester setzen sich mit Trialkylphosphiten zu Iminophosphaten, Phosphaten und Thiophosphaten um [90].



Ähnlich reagieren N-Sulfinylsulfonamide (*2*) mit Triäthylphosphit, Triphenylphosphin, -arsin und -stibin zu Iminophosphoranderivaten bzw. deren Analoga [61, 62]



## 2. Schwefeldiimide

Die Chemie der Schwefeldiimide  $R-N=S=N-R'$  ist wesentlich jünger als die der N-Sulfinylamine und noch nicht so weitgehend ausgebaut. Bekannt sind Dialkyl- [8, 91, 92], Diaryl- [78, 93, 95], Disulfonyl- [96, 97] und N-Sulfonyl-N'-arylschwefeldiimide [78, 98].

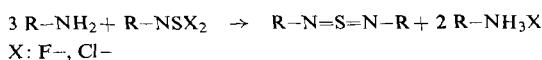
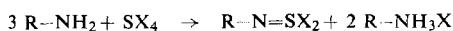
Die Stabilität dieser Verbindungen hängt stark vom organischen Rest ab [99]. Dialkylschwefeldiimide zersetzen sich bei Raumtemperatur oder wenig erhöhte Temperatur, nur Verbindungen mit tertiären Resten sind thermisch stabil [92]. Diaryl- und N-Sulfonyl-N'-arylschwefeldiimide verändern sich bei erhöhte Temperatur oder beim längeren Aufbewahren bei Raumtemperatur, während Disulfonylschwefeldiimide thermisch stabil sind.

Schwefeldiimide sind hydrolysenempfindlicher und reaktionsfähiger als die entsprechenden N-Sulfinylamine. Innerhalb der Reihe der Schwefeldiimide gehen Reaktionsfähigkeit und thermische Beständigkeit parallel.

### 2.1. Darstellung von Schwefeldiimiden

#### 2.1.1. Dialkyl- und Diarylschwefeldiimide

Dialkylschwefeldiimide werden aus Alkylaminen und Schwefeltetrahalogeniden bei tiefen Temperaturen dargestellt [8, 91].



[90] J. Wieczorkowski, Bull. Acad. polon. Sci. 13, 155 (1965).  
[91] B. Cohen u. A. G. McDiarmid, Angew. Chem. 75, 207 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 151 (1963).

[92] D. H. Clemens, A. J. Bell u. J. L. O'Brien, Tetrahedron Letters 1965, 1487.

[93] G. Leandri u. P. Rebora, Gazz. chim. ital. 87, 503 (1957), von den Autoren fälschlicherweise als Azothiobenzole ( $Ar-N=N(-S)Ar$ ) bezeichnet.

[94] R. Cramer, J. org. Chemistry 26, 3476 (1961).

[95] UdSSR-Pat. 154264 (26. Juni 1963), Erf.: A. W. Kirsanow u. E. S. Lewtschenko; Chem. Abstr. 60, 11949c (1964).

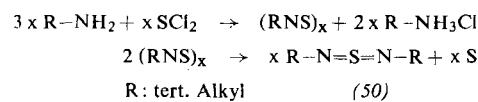
[96] E. S. Lewtschenko u. A. W. Kirsanow, Ž. obšč. Chim. 32, 2256 (1962).

[97] W. Wucherpfennig u. G. Kresze, Tetrahedron Letters 1966, 1671.

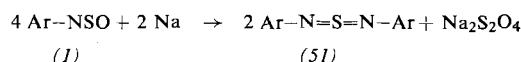
[98] UdSSR-Pat. 154263 (24. Juli 1963), Erf.: E. S. Lewtschenko u. A. W. Kirsanow; Chem. Abstr. 61, 1800a (1964).

[99] E. S. Lewtschenko u. Ja. G. Bal'on, Ž. org. Chim. 1, 305 (1965).

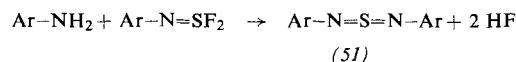
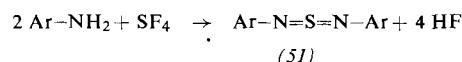
Die wesentlich stabileren Di-tert.-alkylschwefeldiimide (*50*) sind aus den Aminen mit  $SCl_2$  durch anschließende Crackdestillation der primär entstehenden Verbindungen vom Typ  $(R-NS)_x$  erhalten worden [92]:



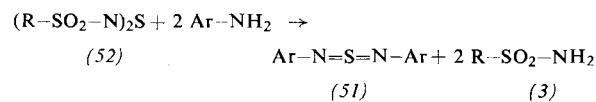
Diarylschwefeldiimide (*51*) konnten erstmalig aus den N-Sulfinylaminen (*1*) mit Natrium dargestellt werden [93].



Analog den Dialkylschwefeldiimiden entstehen sie auch bei der Umsetzung von  $SF_4$  oder Aryliminoschwefelfluoriden mit aromatischen Aminen [94].

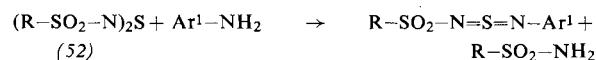


Präparativ recht günstig ist die Darstellung durch „Umidierung“ der (leicht zugänglichen) Disulfonylschwefeldiimide (*52*) mit aromatischen Aminen [95].



Maßgebend ist hier (wie bei der analogen „Umsulfinyllierung“, vgl. Abschnitt 1.1.1.) die unterschiedliche Basizität von Amin und Sulfonamid. Diese Reaktion lässt sich leicht in zwei Stufen durchführen [78].

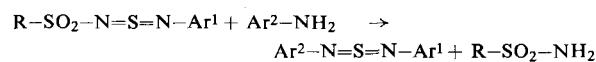
#### 1. Stufe:



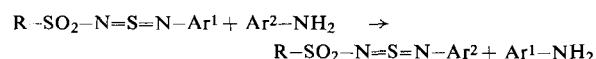
In diesem (schnellen) Reaktionsschritt können sowohl donator- als auch akzeptor-substituierte Aniline eingesetzt werden. Je nach dem Reaktionspartner des ersten Schrittes verläuft jedoch der zweite (langsame) Reaktionsschritt, der nur noch mit donator-substituierten (stark basischen) Aminen  $Ar^2NH_2$  abläuft, verschieden:

#### 2. Stufe:

a)  $Ar^1 = \text{donator-substituiert}$ ,  $Ar^2 = \text{donator-substituiert}$



b)  $Ar^1 = \text{akzeptor-substituiert}$ ,  $Ar^2 = \text{donator-substituiert}$



Mit dieser Reaktion sind also auch gemischte Diarylschwefeldiimide zugänglich.

Dialkylschwefeldiimide sind hellgelbe Flüssigkeiten, die Glieder mit n-Alkylgruppen hydrolysieren sehr leicht. Wesentlich stabiler gegen Hydrolyse sind Di-tert.-alkylschwefeldiimide (*50*). Diarylschwefeldiimide (*51*) sind orangefarbene bis rote

Flüssigkeiten oder tiefschmelzende Festkörper mit charakteristischen IR- [94,100] und UV-Spektren [94,101]. Wasser bewirkt langsame Hydrolyse.

### Arbeitsvorschriften

#### *Di-tert.-butylschwefeldiimid (50), R: -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>* [92]

Zu 733 g (10 Mol) tert.-Butylamin in 1250 ml wasserfreiem Äther werden bei 5–10 °C 343 g (3,5 Mol) frisch destilliertes SCl<sub>2</sub> in 300 ml wasserfreiem Äther tropfenweise zugegeben. Nach zweitägigem Stehen wird das ausgefallene tert.-Butylaminhydrochlorid abgesaugt und mit Äther gewaschen. Das Filtrat wird bei 40 °C/0,1 Torr eingedampft; es hinterbleiben 287 g gelbes Öl. 123 g dieses Öles werden unter vermindertem Druck erhitzt. Die Zersetzung beginnt bei 63 °C Innentemperatur. Bis 160 °C sind 72 g hellgelbes Öl übergegangen. Dessen erneute Destillation gibt 70 g (56%) reines Di-tert.-butylschwefeldiimid, K<sub>p</sub> = 60–62 °C/15 Torr.

#### *Diphenylschwefeldiimid aus N-Sulfinylanilin (51), Ar: -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>* [93]

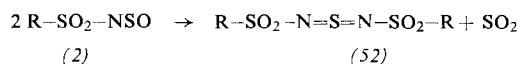
10 g N-Sulfinylanilin (1a) in 70 ml wasserfreiem Toluol werden mit 3,2 g Na-Pulver (durch heftiges Rühren von geschmolzenem Natrium in siedendem Xylool hergestellt) erwärmt, bis beim beginnenden Sieden die exotherme Reaktion einsetzt und ohne äußere Erwärmung weiterläuft. Nach Beendigung der spontanen Reaktion wird noch 15 Std. gekocht, dann wird abgekühlt und filtriert. Die Toluollösung wird bei 30–40 °C im Vakuum eingedampft und der Rückstand im Hochvakuum destilliert. Ausbeute etwa 40%.

#### *Diarylschwefeldiimide (51) aus Sulfonylschwefeldiimiden [78]*

- a) Zur Suspension von 0,02 Mol Disulfonylschwefeldiimid (52) in 30 ml Benzol werden langsam 0,04 Mol Arylamin in 20 ml Benzol zugegeben. Das Gemisch setzt sich bei Raumtemperatur in 3–4 Tagen um; durch Erwärmen lässt sich die Reaktion beschleunigen. Das ausgefallene Sulfonamid wird abgesaugt und das Filtrat bei 20–30 °C im Vakuum eingedampft. Die Ausbeute ist quantitativ. Das Diarylschwefeldiimid wird durch Vakuumdestillation oder Umkristallisation aus Petroläther gereinigt.  
 b) Aus 0,02 Mol N-Sulfonyl-N'-arylschwefeldiimid (53) in 20 ml Benzol und 0,02 Mol Arylamin in 20 ml Benzol können Diarylschwefeldiimide in 80-proz. Ausbeute nach vorstehender Vorschrift gewonnen werden.

#### 2.1.2. Disulfonyl- und N-Sulfonyl-N'-arylschwefeldiimide

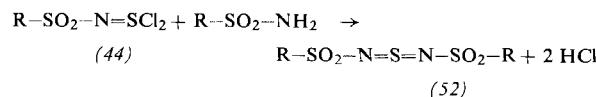
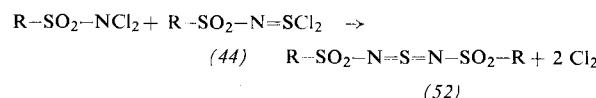
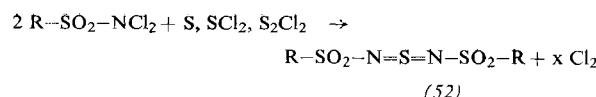
Disulfonylschwefeldiimide (52) entstehen aus den N-Sulfinylsulfonamiden (2) unter dem Einfluß von tertiären Aminen oder AlCl<sub>3</sub> [97].



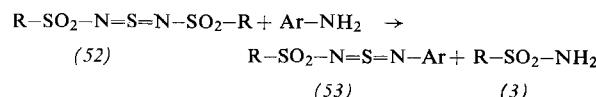
Andere Synthesen gehen aus von N,N-Dichlorsulfonamiden oder Arylsulfonyliminoschwefeldichloriden (44) [96].

[100] A. Foffani, G. Leandri, J. Zanon u. C. Carpanelli, Tetrahedron Letters 1959, Nr. 11, S. 21.

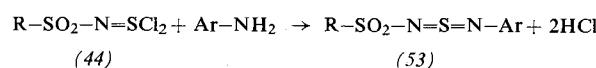
[101] G. Leandri u. A. Mangini, Boll. sci. Fac. Chim. ind. Bologna 15, 51 (1957).



N-Sulfonyl-N'-arylschwefeldiimide (53) sind durch Reaktion der Disulfonylschwefeldiimide (52) mit 1 Äquivalent Arylamin zugänglich [78].



Eine zweite Darstellungsweise geht von den Arylsulfonyliminoschwefeldichloriden (44) [78] aus.



Disulfonylschwefeldiimide (52) sind hellgelbe, gut kristallisierende Substanzen (IR-Spektren siehe [97]). Sie sind äußerst hydrolyseempfindlich und sehr reaktionsfähig. N-Sulfonyl-N'-arylschwefeldiimide (53) sind gelb-orange Festkörper, deren Reaktionsfähigkeit und Hydrolyseempfindlichkeit geringer ist als die der Disulfonylschwefeldiimide (52).

### Arbeitsvorschriften

#### *Disulfonylschwefeldiimide (52) [97]*

Das N-Sulfinylsulfonamid (2) wird in der gleichen Gewichtsmenge wasserfreiem Benzol gelöst und mit 2,5-Mol-% [bezogen auf (2)] wasserfreiem Pyridin (1:1 in Benzol) versetzt. Man lässt bei Raumtemperatur über Nacht stehen, saugt das auskristallisierte Disulfonylschwefeldiimid (52) ab und wascht mit CCl<sub>4</sub>. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Man kann aus Benzol (R: Aryl) oder Nitromethan (R: Alkyl) umkristallisieren.

#### *N-Arylsulfonyl-N'-arylschwefeldiimide (53) [78]*

Zur Suspension von 0,02 Mol Bis(arylsulfonyl)schwefeldiimid in 30 ml Benzol wird langsam unter Kühlung eine Lösung von 0,02 Mol Arylamin in 20 ml Benzol zugegeben. Man lässt 2–3 Std. stehen, saugt das auskristallisierte Arylsulfonamid ab und dampft das Filtrat im Vakuum ein. Die Rohausbeute ist quantitativ.

### 2.2. Reaktionen mit Schwefeldiimiden

Die Reaktionen der Schwefeldiimide ähneln, wie zu erwarten, in vielen Fällen denen der N-Sulfinylamine, bei manchen Reaktionen zeigen Schwefeldiimide jedoch ein charakteristisch anderes Verhalten.

Von präparativem Interesse sind bis jetzt nur die Reaktionen der stabilen Di-tert.-alkyl- (50), Disulfonyl- (52) und N-Sulfonyl-N'-arylschwefeldiimide (53).

### 2.2.1. Darstellung von 1-Sulfonylimino-3,6-dihydro-1,2-thiazinen

Di-N-sulfonylschwefeldiimide (52) reagieren mit sterisch ungehinderten Dienen bereits bei Raumtemperatur in Lösung unter spontaner Erwärmung zu 1-Sulfonyl-imino-2-sulfonyl-3,6-dihydro-1,2-thiazinen (54) [102].

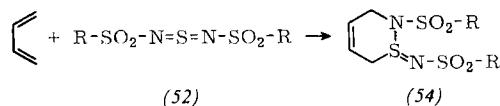
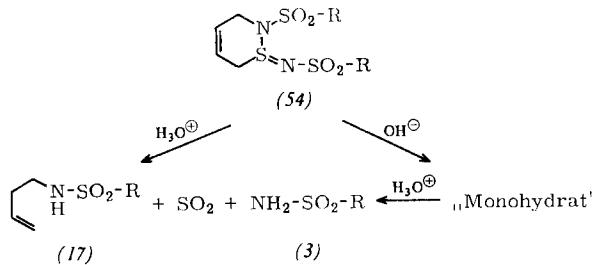


Tabelle 3. Beispiele für Schwefeldiimide  $R^1-N=S=N-R^2$

R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Fp [°C] (Kp [°C/Torr])	Lit.
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		[91]
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>		[8]
tert.-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	tert.-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	(167–169/760) (60–62/15)	[92]
tert.-Octyl	tert.-Octyl	(88–90/0,15)	[92]
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	(123–124/0,6)	[78, 93, 94]
o-CH <sub>3</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	o-CH <sub>3</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	(126/0,01)	[93]
m-CH <sub>3</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	m-CH <sub>3</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	(132/0,01)	[93]
p-CH <sub>3</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	p-CH <sub>3</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	48–50	[78, 93]
o-Cl—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	o-Cl—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	(138–140/0,01)	[93]
m-Cl—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	m-Cl—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	45–47	[93]
p-Cl—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	p-Cl—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	60–61	[78, 93]
p-Br—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	p-Br—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	106–107	[78, 93]
o-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	o-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	89–91	[93]
p-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	p-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	46–47	[78, 93]
o-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	o-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	106–108	[93]
p-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	p-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	66–68	[78, 93]
p-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	p-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	96–98	[78, 93]
o-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	o-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>		[93]
p-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	p-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	144–146	[93]
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OS <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	94–95	[78, 98]
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>2</sub>	p-CH <sub>3</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	85–86	[78, 98]
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>2</sub>	p-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	134–136	[78, 98]
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>2</sub>	m-Cl—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	66–67	[78]
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>2</sub>	p-Cl—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	120–123	[78, 98]
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>2</sub>	m-NO <sub>2</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	123–124	[78, 98]
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>2</sub>	p-NO <sub>2</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	140–141	[78, 98]
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>2</sub>	p-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	146–147	[78]
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>2</sub>	p-CF <sub>3</sub> —SO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	112–113	[78]
CH <sub>3</sub> SO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> SO <sub>2</sub>	122	[97]
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>2</sub>	110	[96, 97]
p-CH <sub>3</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>2</sub>	p-CH <sub>3</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>2</sub>	120	[96, 97]
p-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>2</sub>	p-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>2</sub>	147	[97]
p-F—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>2</sub>	p-F—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>2</sub>	129	[97]
p-Cl—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>2</sub>	p-Cl—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>2</sub>	142–144	[96, 97]
p-Br—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>2</sub>	p-Br—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>2</sub>	160–162	[96, 97]
o-NO <sub>2</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>2</sub>	o-NO <sub>2</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>2</sub>	131–133	[96]
m-NO <sub>2</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>2</sub>	m-NO <sub>2</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>2</sub>	147–148	[96]
p-NO <sub>2</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>2</sub>	p-NO <sub>2</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>2</sub>	227–229	[96]

Die Struktur der Heterocyclen (54) folgt aus den IR-Spektren [97] und den Abbaureaktionen [102].

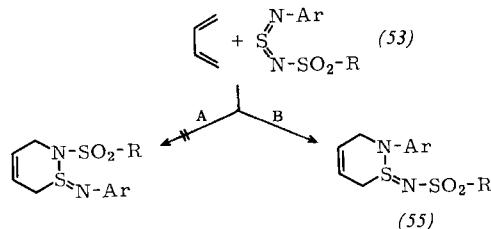
Bei der sauren Hydrolyse entstehen das N-Alk-3-enylsulfonamid (17), das Sulfonamid (3) und SO<sub>2</sub>. Bei der Behandlung mit Lauge bilden sich [102] „Monohydrate“ oder deren Al-



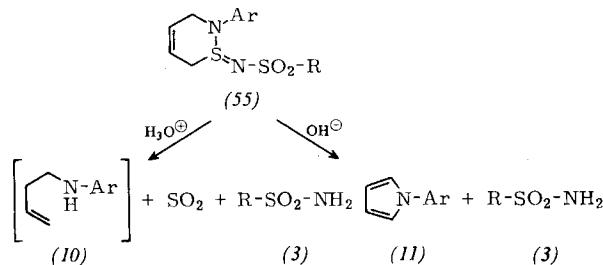
kalosalze von bislang unbekannter Struktur, die bei anschließender saurer Hydrolyse ebenfalls in (17), (3) und SO<sub>2</sub> zerfallen.

Der saure Abbau verläuft damit völlig analog dem der 2-Sulfonyl-3,6-dihydro-1,2-thiazin-1-oxide (12) (vgl. Abschnitt 1.2.2.1.).

N-Sulfonyl-N'-arylschwefeldiimide (53) reagieren bereits wesentlich schlechter mit Dienen [99]; man muß die Komponenten einige Zeit in Benzol kochen. Die unsymmetrische Substitution des dienophilen  $-N=S=N-$ -Systems läßt zwei Reaktionen (A und B) möglich erscheinen.



Durch Abbaureaktionen lässt sich Weg B zu (55) beweisen: Die saure Hydrolyse liefert das Sulfonamid (3), SO<sub>2</sub> und eine „basische Fraktion“, aus der bisher nur in einem Fall das N-Alk-3-enylanilin (10) isoliert werden konnte [99]. Die alkalische Hydrolyse führt in glatter Reaktion zum Sulfonamid (3) und zu N-Arylpurrolen (11).



Saure und alkalische Hydrolyse verlaufen völlig analog der Hydrolyse der 2-Aryl-3,6-dihydro-1,2-thiazin-1-oxide (4).

Von Diaryl- und Dialkylschwefeldiimiden sind noch keine Cycloadditionen berichtet worden.

## Arbeitsvorschriften

*1-Sulfonylimino-2-sulfonyl-3,6-dihydro-1,2-thiazine* (54) [97]

0,02 Mol Disulfonylschwefeldiimid (52) wird in 10 ml warmem Benzol (R:  $-\text{CH}_3$ ; in Nitromethan) gelöst und nach dem Abkühlen mit 1,1 Äquivalenten des frisch destillierten Dien s versetzt. Bei niedrig siedenden Dienen empfiehlt sich eine Kühlung des Kolbens mit Eis. Man lässt über Nacht stehen, saugt das ausgefallene Addukt ab und wäscht mit Äther. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Man kann die Verbindungen aus viel Alkohol oder aus Nitromethan umkristallisieren.

*1-Benzolsulfonylimino-2-aryl-4,5-dimethyl-3,6-dihydro-1,2-thiazine* [99]

0,02 Mol N-Benzolsulfonyl-N'-arylschwefeldiimid wird mit 0,025 Mol Dimethylbutadien in 20 ml Benzol zum Sieden erhitzt. Je nach Art des Substituenten im Arylest ist die Reaktion nach 15 min ( $-NO_2$ ,  $-SO_2-N(CH_3)_2$ ) bis 3 Std. ( $-OCH_3$ ,  $-Cl$ ) beendet. Wenn nach dem Abkühlen Addukte

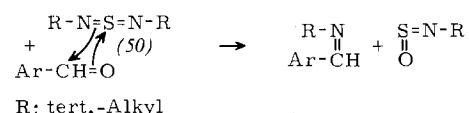
[102] E. S. Lewtschenko u. Ja. G. Bal'on, Ž. org. Chim. 1, 150 (1965).

auskristallisiert, werden sie abgesaugt, mit Äther gewaschen und umkristallisiert. Andernfalls wird das Benzol im Vakuum abgedampft und der kristalline Rückstand wie vorstehend behandelt.

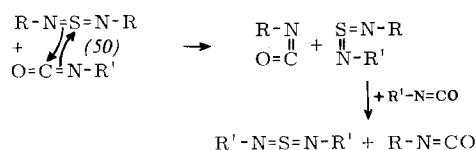
## 2.2.2. Darstellung von Carbodiimiden

Bisher wurden von den Schwefeldiimiden erst die di-tert.-alkylsubstituierten Verbindungen (50) mit Stoffen mit polaren Mehrfachbindungen umgesetzt [103].

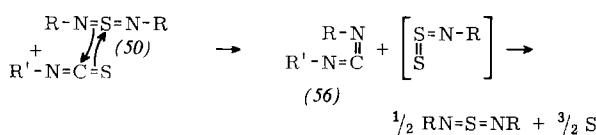
Mit aromatischen Aldehyden reagieren Schwefeldiimide (50) ähnlich wie die N-Sulfinylsulfonamide (2), vgl. Abschnitt 1.2.3.1.) zu Iminen.



Interessant sind die Reaktionen mit kumulierten Doppelbindungssystemen. In Isocyanaten ist das N-Atom das nucleophile Zentrum, und es werden (je nach Mengenverhältnis) eine oder beide Gruppen R ausgetauscht.

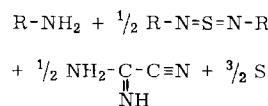
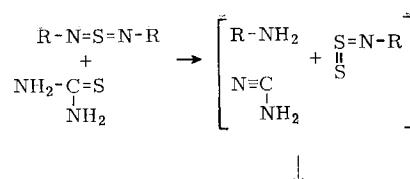


Bei Isothiocyanaten dagegen ist das S-Atom das nucleophile Zentrum; es entstehen Carbodiimide (56).



Bei der Reaktion mit Thioharnstoff dürfte der erste Reaktionsschritt analog sein, das Zwischenprodukt stabilisiert sich unter Protonenverschiebung.

[103] D. H. Clemens, A. J. Bell u. J. L. O'Brien, Tetrahedron Letters 1965, 1491.



## Arbeitsvorschrift

*N-Phenyl-N'-tert.-butylcarbodiimid* ((56),  
R: C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-, R': -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) [103]

6,8 g Di-tert.-butylschwefeldiimid und 10,4 g Phenylisothiocyanat werden 4 Std. auf 120 °C erhitzt. Ausbeute 72%, K<sub>p</sub> = 90–92 °C/4 Torr.

## 2.2.3. Umimidierungen

Die Disulfonylschwefeldiimide (52) reagieren mit Arylaminen zu N-Sulfonyl-N'-arylschwefeldiimiden (53), die sich gegebenenfalls mit einem zweiten Mol Arylamin zu Diarylschwefeldiimiden (51) umsetzen können. Diese Reaktionen sind in Abschnitt 2.1.1. behandelt worden.

Eine weitere Anwendung hat diese Reaktion zur Darstellung der Piazthiole gefunden [78] (vgl. Abschnitt 1.2.4.3.). Die Disulfonylschwefeldiimide reagieren von allen zur Cyclisierung der Diamine benutzten Reagentien am schnellsten und unter den schonendsten Bedingungen (Raumtemperatur).

## Arbeitsvorschrift

*Benzo-2,1,3-thiadiazol (Piazthiol)* (40) [78]

Zur Lösung von 0,015 Mol Bis-(benzolsulfonyl)schwefeldiimid in 40 ml wasserfreiem Benzol werden langsam 0,015 Mol o-Phenyldiamin in 10 ml Benzol zugegeben. Es tritt eine intensive, schnell verschwindende Rotfärbung auf. Nach 2 Std. wird das ausgefallene Benzolsulfonamid abgesaugt und das Filtrat im Vakuum eingedampft. Ausbeute quantitativ, F<sub>p</sub> = 43–44 °C.

Eingegangen am 21. Februar 1966 [A 558]