

This article was downloaded by:

On: 29 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

VERSUCHE ZUR DARSTELLUNG VON α -CHLOR-N-SULFINYLAMINEN

Alfred Schwobel^a; Rudolf Lux^a; Gunter Kresze^a

^a Organischchemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstr. 4, Garching

To cite this Article Schwobel, Alfred , Lux, Rudolf and Kresze, Gunter(1988) 'VERSUCHE ZUR DARSTELLUNG VON α -CHLOR-N-SULFINYLAMINEN', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 35: 1, 1 — 4

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648808079359

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648808079359>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

VERSUCHE ZUR DARSTELLUNG VON α -CHLOR- N -SULFINYLAMINEN

ALFRED SCHWÖBEL, RUDOLF LUX und GÜNTER KRESZE
*Organisch-chemisches Institut der Technischen Universität München,
Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching*

(Received December 15, 1986)

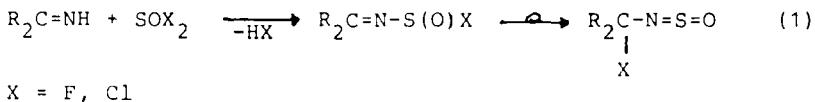
The α -chloro- α -alkoxy- N -sulfinylamines are thought to be highly reactive in pericyclic reactions. To investigate this assumption, we have prepared one example for this class of compounds, **2**, it splits off CH_3Cl during Diels-Alder reaction to give the adduct of Cl_3CCONSO .

Bei α -Chlor- α -alkoxy- N -sulfinylaminen ist eine hohe Reaktivität bei pericyclischen Reaktionen zu erwarten. Wir haben einen Vertreter dieser Verbindungsklasse, **2**, synthetisiert, er spaltet während der Diels-Alder-Reaktion CH_3Cl unter Bildung des Addukts von Cl_3CCONSO ab.

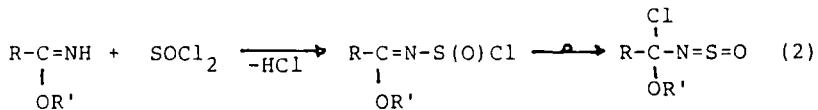
α -Chlornitrosoverbindungen sind reaktive Dienophile,¹ die stereoselektive Diels-Alder-Reaktionen eingehen.² Besonders schnell verlaufen die Cycloadditionen, wenn das Kohlenstoffatom, an dem die Nitrosofunktion sitzt, zusätzlich noch eine Etherfunktion trägt.³

Auf Grund ihrer prinzipiellen Ähnlichkeit sollten α -Chlor- N -sulfinylamine vergleichbare Eigenschaften besitzen. Unser Interesse galt daher der Synthese neuer Vertreter dieser noch wenig untersuchten Substanzklasse.

Die bisher einzige Möglichkeit, diese Verbindungen darzustellen, ist die Umsetzung von Iminen mit Thionylchlorid.⁴ Die Umlagerung der primär entstehenden



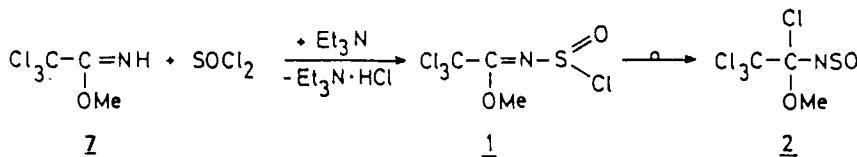
N -Sulfinylchloride erfolgt jedoch nur, wenn die Substituenten am Iminokohlenstoffatom stark elektronenanziehend sind (z.B. $\text{R} = \text{CF}_3$).⁴ Wir versuchten nun, über die Umsetzung von Iminoethern mit Thionylchlorid die gewünschten α -Alkoxy- α -chlor- N -sulfinylamine zu synthetisieren:



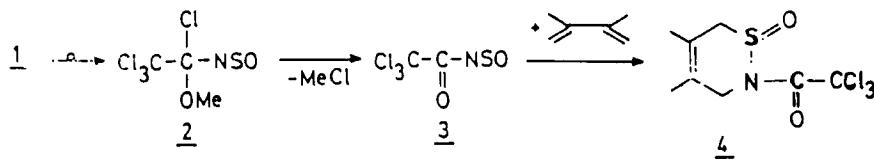
Die dazu benötigten Iminoether erhält man in guten Ausbeuten durch basenkatalysierte Addition der Alkohole an die entsprechenden Nitrile bzw. aus den Imidchloriden. Die Produkte sind stabile Verbindungen, die sich durch Destillation reinigen lassen.

Ihre Umsetzung mit Thionylchlorid und Triethylamin als HCl -Fänger führt zu den erwarteten N -Sulfinylchloriden. Eine Umlagerung zu den angestrebten

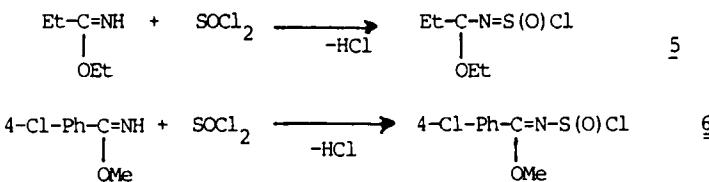
α -Chlor-*N*-sulfinylaminen konnte trotz Variation der Reste ($R = \text{Cl}_3\text{C}$, Et, $4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4$, $R' = \text{Me}$, Et) nur in einem Fall, bei **1**, beobachtet werden.



In der Diels-Alder-Reaktion erweist sich **2** als instabil: Unter Abspaltung von Chlormethan (nach $^1\text{H-NMR}$) bildet sich das *N*-Sulfinylamin **3**, das dann die [4 + 2]-Cycloaddition zu **4** eingeht.



In den übrigen untersuchten Beispielen blieb die Reaktion mit SOCl_2 auf der Stufe der *N*-Sulfinylchloride stehen:



Die *N*-Sulfinylchloride **5** und **6** sind stark hydrolyseempfindliche Substanzen, eine Identifizierung war nur mithilfe der Spektren möglich. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fond der chemischen Industrie für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit.

EXPERIMENTELLER TEIL

Alle Umsetzungen erfolgten unter getrocknetem Stickstoff. Die verwendeten Lösungsmittel waren nach den üblichen Verfahren getrocknet und über Molekularsieb aufbewahrt.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden mit einem Bruker WP 200-, die $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren mit einem Jeol FX-60-Spektrometer, jeweils mit Tetramethylsilan als internem Standard aufgenommen. Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Spektrometer 257 L registriert. Die Schmelz- und Zersetzungspunkte sind nicht korrigiert. Die Ausgangsverbindungen wurden nach Literaturvorschriften dargestellt oder sind kommerziell erhältlich.

2,2,2-Trichloracetimidomethylester **7**

1.35 g (0.025 mol) Natriummethylat werden in 100 ml (79.5 g; 2.5 mol) Methanol und 100 ml Diethylether gelöst und bei Raumtemp. tropfenweise 25 ml (36 g; 0.25 mol) Trichloracetonitril zugegeben. Nach beendigtem Zutropfen wird noch eine Std. gerührt und anschließend fraktioniert destilliert, zunächst bei Normaldruck, dann im Wasserstrahlvakuum. Farblose Flüssigkeit, Sdp. 48–49°C/10 Torr, Ausb.: 28.9 g (66% d. Th.).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 8.1$ (s, breit, 1H); 3.91 (s, 3H)

1,2,2,2-Tetrachlor-1-methoxy-N-sulfinyl-ethaniamin 2

5.0 ml (7.17 g; 40.6 mmol) 7 und 5.7 ml (4.11 g; 40.6 mmol) Triethylamin werden in 50 ml Diethylether gelöst und bei -20°C langsam 3.3 ml (5.3 g; 44.7 mmol) SOCl_2 zugetropft. Man läßt innerhalb von ca. zwei Stunden bei Raumtemp. auftauen, filtriert und wäscht den Rückstand mit Diethylether. Das braune Filtrat wird eingedampft und der Rückstand mit Pentan gerührt. Der so erhaltene tiefgrüne Feststoff wird abfiltriert und im Stickstoffstrom getrocknet. Ausb.: 3.2 g (30% d. Th.), Smp.: 38°C (Zers.)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.15$ (s)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 76.68$ (Cl_3C); 59.15 (CH_3O), 56.36 ($\text{C}-\text{N}$)
 $\text{C}_3\text{H}_3\text{Cl}_4\text{NO}_2\text{S}$ (258.9) Ber. C 13.92 H 1.17 N 5.41
Gef. C 15.04 H 1.38 N 5.96

2-(2',2',2'-Trichloracetyl)-3,6-dihydro-4,5-dimethyl-1-oxo-1,2-thiazin 4

400 mg (1.54 mmol) 1,2,2,2-Tetrachlor-1-methoxy-N-sulfinylethanamin 2 in 1 ml Dichlormethan werden mit 1 ml (630 mg; 7.7 mmol) 2,3-Dimethyl-1,3-butadien versetzt und bei Raumtemperatur 16 Std. gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibt ein braungelbes Öl, das in Dichlormethan/Diethylether bei -20°C zur Kristallisation gebracht werden kann.

Ausb.: 510 mg (quantitativ), Smp.: 114°C

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.39$ (d, 7 Hz, 1H); 3.95 (d, 7 Hz, 1H);
3.78 (d, 7 Hz, 1H); 3.21 (d, 7 Hz, 1H);
1.82 (s, 6 H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 159.83$ ($\text{C}=\text{O}$); 124.17; 113.75 ($\text{C}=\text{C}$);
91.88 (Cl_3C); 52.23; 41.78 (CH_2); 19.38;
16.86 (CH_3)

IR (KBr): 1702 ($\text{C}=\text{O}$); 1115 cm^{-1} ($\text{S}=\text{O}$)
 $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{Cl}_3\text{NO}_2\text{S}$ (290.59) Ber. C 33.07 H 3.47 N 4.82
Gef. C 33.36 H 3.19 N 5.01

Verfolgt man die Umsetzung $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch, so erkennt man, daß gleichzeitig mit den Produktsignalen auch ein Peak bei $\delta = 3.03$ (s) an Intensität zunimmt; dieser entspricht der Methylgruppe von Chlormethan.

Propionsäureimidooethylester-N-sulfinylchlorid 5

5.3 g (52.5 mmol) Propionimidooethylester und 7.4 ml (5.3 g; 52.5 mmol) Triethylamin werden in 50 ml Dichlormethan gelöst und bei -20°C langsam 4.3 ml (6.8 g; 57.8 mmol) Thionylchlorid zugetropft. Danach wurde die Reaktionsmischung innerhalb von ca. 2 Stunden auf Raumtemperatur aufgetaut, vom Niederschlag abfiltriert, dieser mit Dichlormethan gewaschen und das braune Filtrat zur Trockne eingedampft. Der Rücksand wird in wenig Dichlormethan aufgenommen und 5 mit Diethylether bei -20°C ausgefällt. Die Trocknung erfolgte im Hochvakuum

Ausbeute: 2.3 g = 24% d.Th. Smp.: 45°C (Zers.)

$^1\text{H-ZMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.70$ (q, 2H); 2.83 (q, 2H); 1.53 (t, 3H);
1.33 (t, 3H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 180.06$ ($\text{C}=\text{N}$); 70.59 (CH_2O); 26.85 ($\text{CH}_2-\text{C}=\text{N}$);
13.61; 9.84 (CH_3)

4-Chlor-benzoësäureimidomethylester-N-sulfinylchlorid 6

Zu einer Lösung von 4.61 g (27.2 mmol) 4-Chlorphenylmethoxy-methanimin⁵ und 3.6 g (35.6 mmol) Triethylamin in 50 ml Methylenechlorid tropft man bei -20°C 3.56 g (30 mmol) Thionylchlorid in 10 ml Methylenchlorid. Dabei färbt sich die Lösung gelb und Triethylaminhydrochlorid fällt aus. Man läßt auf Raumtemperatur kommen, wobei sich das Reaktionsgemisch schwarzbraun färbt, filtriert das Triethylammoniumchlorid ab und rotiert ein. Es verbleibt ein schwarzbraunes, hydrolyseempfindliches Öl, das wegen seiner hohen Zersetzungslöslichkeit nicht gereinigt werden kann. Ausb.: 6.83 g (quantitativ)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 7.8–7.4 (m, 4H); 4.15 (s, 3H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 170.38$ ($\text{C}=\text{N}$); 139.53; 130.44; 129.21; 128.30
(ArC); 57.07 (CH_3-O)

LITERATURVERZEICHNIS

1. G. Kresze und J. Firl, *Fortschr. chem. Forsch.* **11**, 245 (1969); G. Kresze, B. Ascherl, H. Braun und H. Felber, *Org. Prep. Proc. Int.*, in press.
2. M. Sabuni, G. Kresze und H. Braun, *Tetrahedron Lett.* **25**, 5377 (1984).
3. (a) H. Felber, G. Kresze, H. Braun und A. Vasella, *Tetrahedron Lett.* **25**, 5381 (1984). (b) H. Felber, G. Kresze, R. Prewa und A. Vasella, *Helv. chim. Acta* **69**, 1137 (1986).
4. L. N. Markovskii, Yu. G. Shermolovich, V. I. Gorbatenko und V. I. Shevchenko, *Zh. Org. Khim.* **11**, 751 (1975).
5. M. A. Perez, C. A. Dorado und J. L. Soto, *Synthesis* **1983**, 483.