

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>

REAKTIONEN VON THIOXOVERBINDUNGEN MIT N-CHLORAMIDEN V.¹ ZWITTERIONISCHE N,N'- BIS(PHENYLSULFONYL)SULFODIIMIDATE MIT EINEM CARBOCYCLISCHEN KATIONISCHEN MOLEKULTEIL

Friedrich Boberg^a; Ulpt Kirchner^a; Alfons Garming^a

^a Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Clausthal, Clausthal, Zellerfeld

To cite this Article Boberg, Friedrich , Kirchner, Ulpt and Garming, Alfons(1992) 'REAKTIONEN VON THIOXOVERBINDUNGEN MIT N-CHLORAMIDEN V.¹ ZWITTERIONISCHE N,N'-BIS(PHENYLSULFONYL)SULFODIIMIDATE MIT EINEM CARBOCYCLISCHEN KATIONISCHEN MOLEKULTEIL', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 66: 1, 177 – 182

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509208038345

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509208038345>

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.

REAKTIONEN VON THIOXOVERBINDUNGEN MIT N-CHLORAMIDEN V.¹ ZWITTERIONISCHE N,N'- BIS(PHENYLSULFONYL)SULFODIIMIDATE MIT EINEM CARBOCYCLISCHEN KATIONISCHEN MOLEKÜLTEIL

FRIEDRICH BOBERG,[†] ULPT KIRCHNER und ALFONS GARMING

*Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Clausthal,
Leibnizstraße 6, D-W-3392 Clausthal-Zellerfeld*

(Received August 27, 1991)

Herrn Prof. Dr. M. Hanack zum 60. Geburtstag gewidmet

Natrium-*N*-chlorbenzolsulfonamide (**4**) reagieren mit Diphenyl-, Bis(methylthio)- oder Bis(dimethylamino)-cyclopropenthion (**1**, **2** oder **3**) zu *N*-Cyclopropenylidenbenzolsulfonamiden (**8–10**) und *S*-Cyclopropenylsulfodiimidaten (**13**), in Abhängigkeit von den Substituenten am Cyclopropen-Ring. Es werden erhalten **8** aus **1**, **9** aus **2**, **10** und **13** aus **3**.—NMR-Daten beweisen den Doppelbindungscharakter der Kohlenstoff-Stickstoff-Bindungen der Aminocyclopropenyl-Verbindungen **13**.

Sodium-*N*-chlorobenzenesulfonamides (**4**) react with diphenyl-, bis(methylthio)- or bis(dimethylamino)-cyclopropenethione (**1**, **2** or **3**) to give *N*-cyclopropenylidenebenzenesulfonamides (**8–10**) and *S*-Cyclopropenylsulfodiimidates (**13**), dependent on the substituents at the cyclopropene ring. One gets **8** from **1**, **9** from **2**, **10** and **13** from **3**.—NMR data prove the double-bond character of the carbon-nitrogen bond of the aminocyclopropenyl compounds **13**.

Key words: diphenylcyclopropenethione; bis(methylthio)cyclopropenethione; bis(dimethylamino)cyclopropenethione; sodium *N*-chlorobenzenesulfonamides; *N*-cyclopropenylidenebenzenesulfonamides; *S*-cyclopropenylsulfodiimidates (cyclopropenylsulfonamidates).

Wir haben gefunden, daß heterocyclische Thione mit Natrium-*N*-chlorbenzolsulfonamiden zu zwitterionischen Sulfodiimidaten mit einem heterocyclischen kationischen Rest am Schwefel reagieren. Dazu liegen Untersuchungen vor mit 1-Alkyl- oder 1-Aryl-2-thiopyridonen,² 1-Alkyl- oder 1-Aryl-4-thiopyridonen,² 1-Methyl-4-thiochinolon³ und 3-Methyl-2,3-dihydrothiazol-2-thion.³

Für die Darstellung von zwitterionischen Sulfodiimidaten mit einem carbo-cyclischen kationischen Rest am Schwefel haben wir Reaktionen der Natrium-*N*-chlorbenzolsulfonamide **4** mit den disubstituierten Cyclopropenthionen **1–3** studiert.

Die Auswahl der Einsatzprodukte erfolgte nach folgenden Überlegungen. Die Zielprodukte **11–13** enthalten als kationisches Molekülteil das Cyclopropenylum-System, das als Hückel-System energetisch ausgezeichnet ist. Die Substituenten R¹ sind Elektronendonatoren, die mit einer weitergehenden Delokalisierung der positiven Ladung zu einer Stabilisierung des Moleküls beitragen können.—Die Natrium-*N*-chlorbenzolsulfonamide **4a** und **4b** hatten sich für die Darstellung zwitterionischer heterocyclischer Sulfodiimide bewährt.

[†]Korrespondenz bitte an diesen Autor richten.

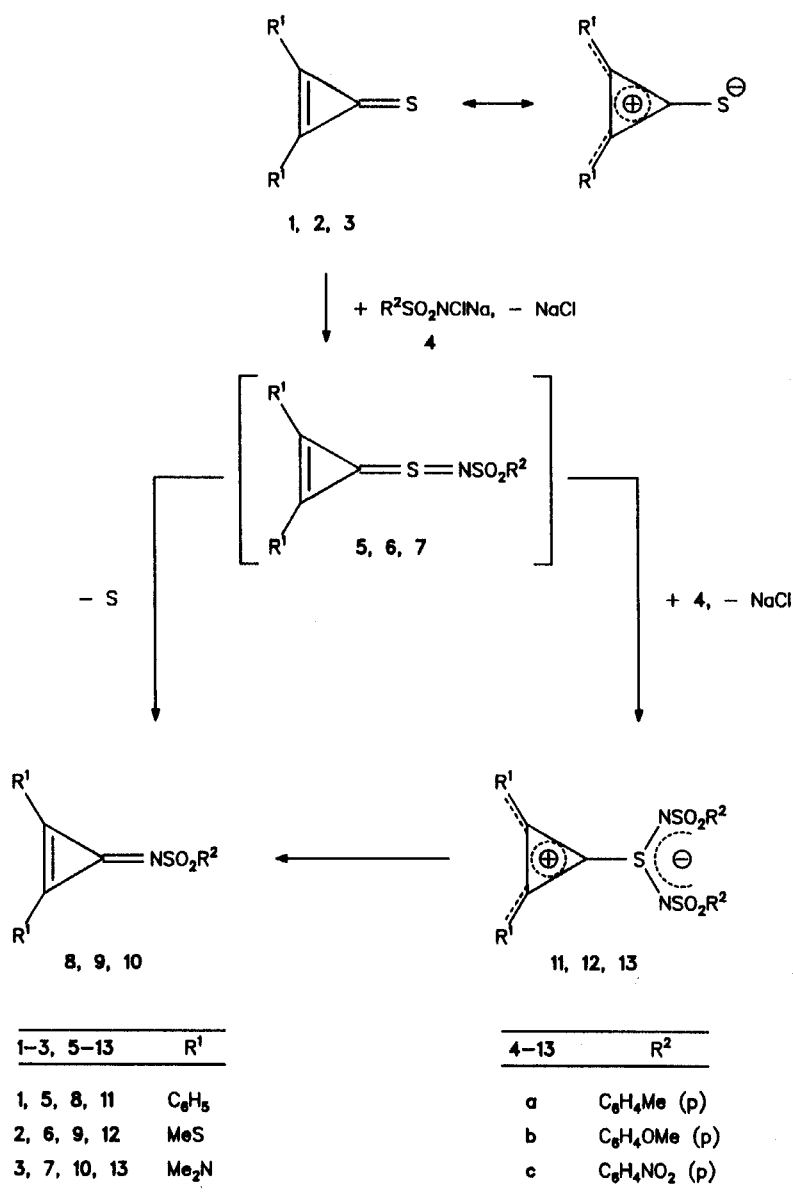
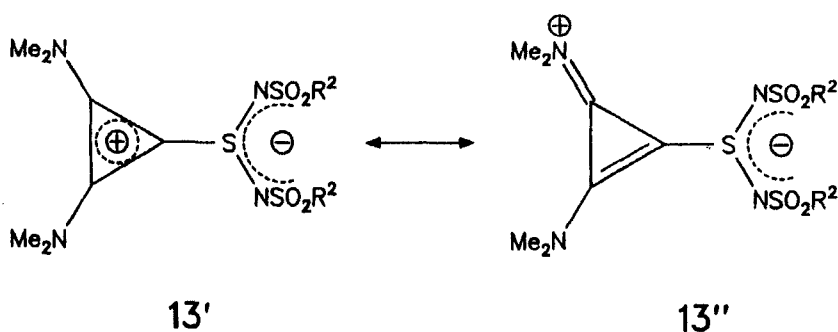


ABBILDUNG 1

In Chloroform/Ethanol reagieren die Thione 1–3 mit den Natrium-N-chlorbenzolsulfonamiden 4 zu N-Cyclopropenylidenbenzolsulfonamiden 8–10. Aus dem Thion 3 werden außerdem S-Cyclopropenylsulfodiimide (Cyclopropenylum-sulfonamidinate) 13 erhalten, die mit den Grenzstrukturen 13' und 13'' beschrieben werden.



S-Cyclopropenylidensulfimide **5–7**, die wir nach Untersuchungen mit heterocyclischen Thionen und Natrium-*N*-chlorbenzolsulfonamiden **4**^{2,3} erwartet hatten, konnten nicht nachgewiesen werden.

Nach unseren vergeblichen Versuchen zur Darstellung von **11** und **12** sind die Substituenten R^1 für die Stabilität von *S*-Cyclopropenylsulfodiimidaten entscheidend. Der Elektronenschub durch die Phenyl- oder Methylthiogruppe reicht offenbar für die Darstellung von zwitterionischen Sulfodiimidaten **11**, **12** nicht aus, und wir schließen damit auf große Gewichte der beiden mesomeren Imonio-Strukturen für die Beschreibung der zwitterionischen Moleküle **13**.

Die Ausbeuten an **10** und **13** hängen stark vom molaren Verhältnis der Einsatzprodukte **3** und **4** ab. Mit **3** : **4** = 1 : 1 fallen Gemische aus **3** und **10** an, in denen die zwitterionischen Sulfodiimide **13** dünnschichtchromatographisch nachgewiesen werden können; mit **3** : **4** = 1 : 3 liegen die Ausbeuten für **13** bei 18–42%.

Das *N*-Cyclopropenylidenbenzolsulfonamid **8a** ist bekannt, es wurde aus Diphenylcyclopropenon von Paquette, Barton und Horton⁴ mit *p*-Tolylsulfonylisocyanat, von Behringer und Meinetsberger⁵ mit Thionylchlorid und *p*-Toluolsulfonamid synthetisiert. Konstitutionsbeweise für die anderen *N*-Cyclopropenylidenbenzolsulfonamide **8–10** sind analoge Bildungsweisen und analoge spektroskopische Daten.

Die *S*-(Aminocyclopropenyl)sulfodiimide **13** gehen unter Schwefelabspaltung in die entsprechenden *N*-Cyclopropenylidenbenzolsulfonamide **10** über. Die Zersetzung tritt beim Versuch zum Umkristallisieren ein; brauchbare Analysesubstanzen haben wir durch Umfällen bei Raumtemperatur erhalten. Bei Raumtemperatur läßt sich die Zersetzung NMR-spektroskopisch verfolgen: Die $CDCl_3$ -Lösung von **13a** liefert ein gutes ^{13}C -NMR-Spektrum, wenn die Aufnahme kurz nach der Herstellung der Lösung erfolgt. Beim Stehenlassen treten zunehmend auch die Signale von **10a** auf.

Die 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der-*S*-(Aminocyclopropenyl)sulfodiimide **13** belegen mit jeweils zwei Signalen für die *N*-Methyl-Gruppen den Doppelbindungscharakter der Kohlenstoff/Stickstoff-Bindungen.^{6,7} Entschirmung durch den positiven Stickstoff erklärt die Lage der Signale für die *N*-Methyl-Protonen bei relativ niedrigem Feld,⁸ in den Bereichen $\delta = 3.15\text{--}3.26$ und $\delta = 3.31\text{--}3.55$.— Die IR-Spektren der Sulfodiimide **13** zeigen im Bereich $945\text{--}1020\text{ cm}^{-1}$ drei charakteristische Banden, die für zwitterionische Sulfodiimide mit heterocyclischen Resten am Schwefel bekannt sind.⁹

EXPERIMENTELLER TEIL

Chloroform und Ethanol werden durch zweitägiges Stehenlassen über entwässertem Molekularsieb 0.4 nm getrocknet. Lösungsmittel werden am Rotationsverdampfer auf dem Wasserbad abdestilliert. Ohne Angaben bei den Schmelzpunkten sind die Verbindungen farblos. Schmelzpunkte werden nach Tottoli (Apparatur der Fa. Büchi) bestimmt, Temperaturangaben sind nicht korrigiert. IR-Spektren: PYE UNICAM Infrared Spektrophotometer SP 3-200. NMR-Spektren: Varian EM 360 A für ^1H -NMR und FT-NMR-Spektrometer XL 200 für ^1H - und ^{13}C -NMR.

Die Benzol- ^{13}C -NMR-Signale werden zugeordnet nach Literatur 15. Für die Zuordnung der Benzol- und Cyclopropen- ^{13}C -NMR-Signale werden auch die APT-Spektren herangezogen.

Cyclopropenthione 1–3. 2,3-Diphenylcyclopropenthion (**1**). Darstellung nach Literatur 10. 2,3-Bis(methylthio)cyclopropenthion (**2**). Darstellung nach Literatur 11. 2,3-Bis(dimethylamino)cyclopropenthion (**3**). Darstellung nach Literatur 12.

Natrium-*N*-chlorbenzolsulfonamide 4. Natrium-*N*-chlor-*p*-toluolsulfonamid (**4a**). Präparat der Fa. Janssen, Beerse.

Natrium-*N*-chlor-*p*-methoxybenzolsulfonamid (**4b**). Darstellung nach Literatur 13, S. 104.

Natrium-*N*-chlor-*p*-nitrobenzolsulfonamid (4c). Darstellung aus *N,N*-Dichlor-*p*-nitrobenzolsulfonamid¹⁴ nach der Vorschrift für Natrium-*N*-chlorbenzolsulfonamide in Literatur 13. Schmp. 170°C (Zers.); aktives Chlor 87.0%.

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Umsetzungen der Cyclopropenthione 1, 2, 3 mit den Natrium-*N*-chlorbenzolsulfonamiden 4. Zu einer auf -10°C gekühlten Suspension von **4** in 20 ml Ethanol wird unter Rühren eine Lösung von **1**, **2** oder **3** in 20 ml Chloroform gegeben. Anschließend wird 1 h bei -10°C weitergerührt. Der ausgefallene Niederschlag besteht aus NaCl oder aus NaCl und organischen Reaktionsprodukten. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen, saugt den Niederschlag ab und wäscht ihn mit Methanol; vereinigte Filtrate = F, Filtrerrückstand = R.—R wird mit destilliertem Wasser gewaschen, bis im Waschwasser mit wässr. AgNO_3 keine Trübung mehr auftritt. Danach wird mit wenig Methanol gewaschen und über Nacht über Blaugel im Ölpumpenvakuum getrocknet; getrocknetes Produkt = A. A wird durch Umfällen mit Lösungsmitteln, die bei den Verbindungen stehen, gereinigt. Zum Umfällen wird in dem vor dem Schrägstrich stehenden Lösungsmittel ausgefällt.—Von F. wird das Lösungsmittel im Wasserstrahlpumpenvakuum bei ca. 30°C abdestilliert. Der Rückstand wird an 400×20 mm Kieselgel (ca. 55 g) chromatographiert, die Lösungsmittel stehen bei den Verbindungen; chromatographiertes Produkt = B. B wird durch Umkristallisieren, Waschen oder Umfällen weiter gereinigt.

***N*-[2,3-Diphenylcyclopropenyliden]-*p*-toluolsulfonamid (8a).** Aus 2.7 mmol **1** und 8.1 mmol **4a**; **8a** aus B durch Chromatographie mit Toluol/Essigester (3:1) und Waschen mit wenig Methanol. Ausb. 87 mg (8.9%). Schmp. 151°C (Literatur 4) $151\text{--}152^\circ\text{C}$.—IR (KBr): $\nu = 1515$ ($\text{C}=\text{N}$), 1300, 1145, 1080 (SO_2) cm^{-1} .— ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 2.40$ (s, 3H, $\text{C}-\text{CH}_3$), 7.20–8.60 (m, 14H, Benzol-H).

***N*-(2,3-Diphenylcyclopropenyliden)-*p*-methoxybenzolsulfonamid (8b).** Aus 2.7 mmol **1** und 8.1 mmol **4b**; **8b** aus B durch Chromatographie mit Toluol/Essigester (3:1) und Waschen mit wenig Methanol. Ausb. 105 mg (10%). Schmp. 138.5°C .—IR (KBr): $\nu = 1520$ ($\text{C}=\text{N}$), 1300, 1140, 1080 (SO_2) cm^{-1} .— ^1H -NMR ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 3.80$ (s, 3H, $\text{O}-\text{CH}_3$), 7.00–8.60 (m, 14H, Benzol-H).— $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{NO}_3\text{S}$ (375.5): Ber.: C, 70.38; H, 4.56; N, 3.73; S, 8.54. Gef.: C, 70.43; H, 4.52; N, 3.75; S, 8.45.

***N*-(2,3-Diphenylcyclopropenyliden)-*p*-nitrobenzolsulfonamid (8c).** Aus 2.7 mmol **1** und 8.1 mmol **4c**; **8c** aus B durch Chromatographie mit Toluol/Essigester (3:1) und Umfällen mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Hexan. Ausb. 72 mg (6.8%). Schmp. 204.5°C .—IR (KBr): $\nu = 1510$ ($\text{C}=\text{N}$), 1290, 1145, 1080 (SO_2) cm^{-1} .— ^1H -NMR ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 7.70\text{--}8.60$ (m, 14H, Benzol-H).— $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ (390.4): Ber.: C, 64.60; H, 3.61; N, 7.17; S, 8.21. Gef.: C, 63.71; H, 3.55; N, 7.24; S, 8.44.

***N*-[2,3-Bis(methylthio)cyclopropenyliden]-*p*-toluolsulfonamid (9a).** Aus 1.85 mmol **2** und 5.55 mmol **4a**; **9a** aus B durch Chromatographie mit Toluol/Essigester (1:1) und Umfällen mit $\text{CHCl}_3/\text{Ether}$. Ausb. 86 mg (16%). Schmp. 175.5°C .—IR (KBr): $\nu = 1430$ ($\text{C}=\text{N}$), 1290, 1140, 1080 (SO_2) cm^{-1} .— ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 2.40$ (s, 3H, $\text{C}-\text{CH}_3$), 2.70 (s, 6H, $\text{S}-\text{CH}_3$), 7.25 (d, $J = 8$ Hz, 2H, Benzol-H), 7.80 (d, $J = 8$ Hz, 2H, Benzol-H).— ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 16.70$ ($\text{S}-\text{CH}_3$), 21.51 ($\text{C}-\text{CH}_3$), 126.81 (Benzol-C-2/C-6), 129.34 (Benzol-C-3/C-5), 139.36 (Cyclopropen-C-2/C-3), 142.60 (Benzol-C-1/C-4), 146.80 (Cyclopropen-C-1).— $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NO}_2\text{S}_3$ (299.5): Ber.: C, 48.13; H, 4.38; N, 4.68; S, 32.12. Gef.: C, 48.07; H, 4.58; N, 4.83; S, 32.14.

N-[2,3-Bis(methylthio)cyclopropenyliden]-*p*-methoxybenzolsulfonamid (**9b**). Aus 3.7 mmol **2** und 11.1 mmol **4b**; **9b** aus **B** durch Chromatographie mit Toluol/Essigester (1:1) und Umkristallisieren aus Toluol. Ausb. 357 mg (31%), Schmp. 162°C. — IR (KBr): $\nu = 1430$ (C=N), 1290, 1140, 1080 (SO₂) cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 2.70$ (s, 6H, S—CH₃), 3.82 (s, 3H, O—CH₃), 6.95 (d, $J = 8$ Hz, 2H, Benzol-H), 7.85 (d, $J = 8$ Hz, 2H, Benzol-H). — C₁₂H₁₃NO₃S₃ (315.4): Ber.: C, 45.69; H, 4.15; N, 4.44; S, 30.49. Gef.: C, 45.69; H, 4.15; N, 4.41; S, 30.41.

N-[2,3-Bis(methylthio)cyclopropenyliden]-*p*-nitrobenzolsulfonamid (**9c**). Aus 3.7 mmol **2** und 11.1 mmol **4c**; **9c** aus **B** durch Chromatographie mit Toluol/Essigester (3:1) und Waschen mit warmem Essigester. Ausb. 215 mg (18%), Schmp. 182°C. — IR (KBr): $\nu = 1520$ (NO₂), 1415 C=N, 1290, 1135, 1080 (SO₂) cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 2.75$ (s, 6H, S—CH₃), 8.15 (d, $J = 8$ Hz, 2H, Benzol-H), 8.41 (d, $J = 8$ Hz, 2H, Benzol-H). — C₁₁H₁₀N₂O₄S₃ (330.5): Ber.: C, 39.98; H, 3.05; N, 8.48; S, 29.11. Gef.: C, 39.75; H, 3.23; N, 8.49; S, 28.94.

N-[2,3-Bis(dimethylamino)cyclopropenyliden]-*p*-toluolsulfonamid (**10a**). Aus 6.4 mmol **3** und 19.2 mmol **4a**; **10a** aus **B** durch Chromatographie mit Essigester/Ethanol (1:1), wobei **13a** abgetrennt wird, und Umfällen mit CH₂Cl₂/Ether. Ausb. 487 mg (26%). Schmp. 157°C. — IR (KBr): $\nu = 1400$ (C=N), 1270, 1130, 1090 (SO₂) cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 2.38$ (s, 3H, C—CH₃), 3.10 (s, 12H, N(CH₃)₂), 7.25 (d, $J = 8$ Hz, 2H, Benzol-H), 7.82 (d, $J = 8$ Hz, 2H, Benzol-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 21.42$ (C—CH₃), 41.51 (N(CH₃)₂), 118.55 (Cyclopropen-C-1), 120.65 (Cyclopropen-C-2/C-3), 126.20 (Benzol-C-2/C-6), 129.00 (Benzol-C-3/C-5), 141.19 (Benzol-C-1), 141.52 (Benzol-C-4). — C₁₄H₁₉N₃O₃S₂ (293.4): Ber.: C, 57.31; H, 6.53; N, 14.32; S, 10.93. Gef.: C, 57.40; H, 6.61; N, 14.34; S, 11.10.

N-[2,3-Bis(dimethylamino)cyclopropenyliden]-*p*-methoxybenzolsulfonamid (**10b**). Aus 6.4 mmol **3** und 19.2 mmol **4b**; **10b** aus **B** durch Chromatographie mit Essigester/Ethanol (4:1) und Umfällen mit CH₂Cl₂/Ether. Ausb. 243 mg (12%). Schmp. 174°C. — IR (KBr): $\nu = 1410$ (C=N), 1270, 1130, 1090 (SO₂) cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 3.10$ (s, 12H, N(CH₃)₂), 3.80 (s, 3H, O—CH₃), 6.90 (d, $J = 8$ Hz, 2H, Benzol-H), 7.97 (d, $J = 8$ Hz, 2H, Benzol-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 41.50$ (N(CH₃)₂), 55.45 (O—CH₃), 113.50 (Benzol-C-3/C-5), 118.90 (Cyclopropen-C-1), 120.60 (Cyclopropen-C-2/C-3), 128.11 (Benzol-C-2/C-6), 136.65 (Benzol-C-1), 161.45 (Benzol-C-4). — C₁₄H₁₉N₃O₃S₂ (309.3): Ber.: C, 54.36; H, 6.19; N, 13.58; S, 10.36. Gef.: C, 54.43; H, 6.29; N, 13.38; S, 10.40.

N-[2,3-Bis(dimethylamino)cyclopropenyliden]-*p*-nitrobenzolsulfonamid (**10c**). Aus 5 mmol **3** und 15 mmol **4c**; **10c** aus **B** durch Chromatographie mit Essigester/Ethanol (4:1) und Umfällen mit CH₂Cl₂/Ether. Ausb. 95 mg (5.4%). Schmp. 172.5°C (gelbe Kristalle). — IR (KBr): $\nu = 1490$ cm⁻¹ (NO₂), 1390 (C=N), 1270, 1130, 1080 (SO₂) cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 3.13$ (s, 12H, N(CH₃)₂), 8.11 (d, $J = 8$ Hz, 2H, Benzol-H), 8.34 (d, $J = 8$ Hz, 2H, Benzol-H). — C₁₃H₁₆N₄O₄S (324.4): Ber.: C, 48.14; H, 4.97; N, 17.27; S, 9.88. Gef.: C, 47.78; H, 4.76; N, 17.20; S, 9.65.

N,N'-Bis(*p*-tolylsulfonyl)-*S*-[2,3-bis(dimethylamino)cyclopropenyl]sulfodiimidat [2,3-Bis(dimethylamino)-*N,N'*-bis(*p*-tolylsulfonyl)cyclopropenyliumsulfonamidinat, **13a**]. Aus 6.4 mmol **3** und 19.2 mmol **4a**; **13a** aus **B** durch Chromatographie mit Essigester/Ethanol (1:1), wobei **10a** abgetrennt wird (s. oben), und Umfällen mit CH₂Cl₂/Ether. Ausb. 568 mg (18%). Schmp. 138.5°C (Zers.). — IR (KBr): $\nu = 1260$, 1140, 1080 (SO₂), 1015, 985, 945 (C—SN₂) cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 2.30$ (s, 6H, C—CH₃), 3.15 (s, 6H, N—CH₃), 3.40 (s, 6H, N—CH₃), 7.00 (d, $J = 8$ Hz, 4H, Benzol-H), 7.52 (d, $J = 8$ Hz, 4H, Benzol-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 21.40$ (C—CH₃), 42.65 (N—CH₃), 44.51 (N—CH₃), 108.33 (Cyclopropenyl-C-1), 126.25 (Benzol-C-2/C-6), 128.77 (Benzol-C-3/C-5), 137.43 (Cyclopropenyl-C-2/C-3), 141.08, 141.76 (Benzol-C-1, Benzol-C-4). — C₂₁H₂₆N₄O₄S₃ (494.7): Ber.: C, 50.99; H, 5.30; N, 11.33; S, 19.44. Gef.: C, 51.07; H, 5.30; N, 11.35; S, 19.48.

N,N'-Bis(*p*-methoxyphenylsulfonyl)-*S*-[2,3-bis(dimethylamino)cyclopropenyl]sulfodiimidat [2,3-Bis(dimethylamino)-*N,N'*-bis(*p*-methoxyphenylsulfonyl)cyclopropenyliumsulfonamidinat, **13b**]. Aus 6.4 mmol **3** und 19.2 mmol **4b**; **13b** wird aus **A** durch Umfällen mit CH₂Cl₂/Ether erhalten. Ausb. 793 mg (23%). Schmp. 140.5°C (Zers.). — IR (KBr): $\nu = 1275$, 1130, 1080 (SO₂), 1020, 1005, 980, 950 (C—SN₂) cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 3.26$ (s, 6H, N—CH₃), 3.55 (s, 6H, N—CH₃), 3.78 (s, 6H, O—CH₃), 6.64 (d, $J = 8$ Hz, 4H, Benzol-H), 7.56 (d, $J = 8$ Hz, 4H, Benzol-H). — ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): $\delta = 41.98$ (N—CH₃), 43.49 (N—CH₃), 55.25 (O—CH₃), 105.00 (Cyclopropenyl-C-1), 113.23 (Benzol-C-3/C-5), 127.62 (Benzol-C-2/C-6), 136.71 (Cyclopropenyl-C-2/C-3), 136.79 (Benzol-C-1), 160.84 (Benzol-C-4). — C₂₁H₂₆N₄O₆S₃ (526.7): Ber.: C, 47.89; H, 4.98; N, 10.64; S, 18.26. Gef.: C, 47.40; H, 4.95; N, 10.60; S, 17.30. Das Präparat enthält Cl, nach dem ¹H-NMR-Spektrum liegt CH₂Cl₂ vor, das nach 24 h im Ölpumpenvakuum nicht entfernt ist.

N,N'-Bis(*p*-nitrophenylsulfonyl)-*S*-[2,3-bis(dimethylamino)cyclopropenylio]sulfodiimidat [2,3-Bis(dimethylamino)-*N,N'*-bis(*p*-nitrophenylsulfonyl)cyclopropenyliumsulfonamidinat, **13c**]. Aus 5.1 mmol **3** und 15.3 mmol **4c**; **13c** wird aus **A** durch Umfällen mit DMSO/(Chloroform/Ether 1:1) erhalten. Ausb. 1.32 g (46%). Schmp. 164°C (Zers.).—IR (KBr): ν = 1520 (NO₂), 1280, 1140, 1080 (SO₂), 1005, 990, 955 (C—SN₂) cm⁻¹.—¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 3.21 (s, 6H, N—CH₃), 3.31 (s, 6H, N—CH₃), 7.70 (d, J = 8 Hz, 4H, Benzol-H), 8.05 (d, J = 8 Hz, 4H, Benzol-H).—¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 42.15 (N—CH₃), 43.61 (N—CH₃), 103.59 (Cyclopropenylio-C-1), 123.66 (Benzol-C-3/C-5), 127.02 (Benzol-C-2/C-6), 136.89 (Cyclopropenylio-C-2/C-3), 148.20 (Benzol-C-1), 149.93 (Benzol-C-4).—C₁₉H₂₀N₆O₈S₃ (556.6): Ber.: C, 41.00; H, 3.62; N, 15.10; S, 17.28. Gef.: C, 40.57; H, 3.55; N, 15.52; S, 17.83.

DANK

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung.

LITERATUR

1. Fortsetzung der Reihe "Reaktionen von Thioxoheterocyclen mit *N*-Chloramiden," zuletzt F. Boberg, G. Nink, B. Bruchmann und A. Garming, *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.*, **57**, 235 (1991).
2. F. Boberg, B. Bruchmann, G. Nink und A. Garming, *Phosphorus Sulfur, Silicon*, **44**, 267 (1989).
3. A. Stahnke, Diplomarbeit, Techn. Univ. Clausthal 1987.
4. L. A. Paquette, T. J. Barton und N. Horton, *Tetrahedron Letters*, **50**, 5039 (1967).
5. H. Behringer und E. Meinetsberger, *Liebigs Ann. Chem.*, **1982**, 315.
6. Z. Yoshida, *Fortschr. Chem. Forsch.*, **40**, 47 (1973).
7. H. M. Weber und G. Maas, *Synthesis*, **1988**, 604; G. Maas und P. J. Strang, *J. Org. Chem.*, **48**, 3038 (1983).
8. siehe dazu Literatur 1, S. 275; Literatur 7.
9. Literatur 2 und zwar S. 273.
10. H. Yoshida, M. Nakajima und T. Ogata, *Synthesis*, **1981**, 36.
11. R. Weiss, C. Schlierf und K. Schlöter, *J. Amer. Chem. Soc.*, **98**, 4668 (1976); Privatmitteilung R. Weiss.
12. Z. Yoshida, H. Konishi und H. Ogoshi, *Isr. J. Chem.*, **21**, 139 (1981).
13. F. Boberg, A. Paetz, B. Bruchmann und A. Garming, *Phosphorus Sulfur*, **33**, 99 (1987).
14. F. Boberg und R. Wiedermann, *Liebigs Ann. Chem.*, **728**, 36 (1970), und zwar S. 41.
15. H.-O. Kalinowski, S. Berger und S. Braun, ¹³C-NMR-Spektroskopie, S. 284, Thieme Verlag, Stuttgart, New York 1984.