

This article was downloaded by:
On: 28 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 VII.¹ 5,5-DIMETHYL-3-DIMETHYLAMINO-2-CYCLOHEXEN-1-THION UND 3-DIMETHYLAMINO-1-PHENYL-2-PROPEN-1-THION MIT Natrium-N-chlorbenzolsulfonamiden

Friedrich Boberg^a; Albert Otten^a

^a Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Clausthal, Clausthal-Zellefeld, Germany

To cite this Article Boberg, Friedrich and Otten, Albert(1996) 'REAKTIONEN VON THIOXOVERBINDUNGEN MIT N-CHLORAMIDEN VII.¹ 5,5-DIMETHYL-3-DIMETHYLAMINO-2-CYCLOHEXEN-1-THION UND 3-DIMETHYLAMINO-1-PHENYL-2-PROPEN-1-THION MIT Natrium-N-chlorbenzolsulfonamiden', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 112: 1, 91 — 99

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509608046351

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509608046351>

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 VII.¹ 5,5-DIMETHYL-3- DIMETHYLAMINO-2-CYCLOHEXEN-1-THION UND 3-DIMETHYLAMINO-1-PHENYL-2-PROPEN-1-THION MIT Natrium-N-chlorbenzolsulfonamiden

FRIEDRICH BOBERG† und ALBERT OTTEN

*Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Clausthal, Leibnizstr.
6, D-38678, Clausthal-Zellerfeld, Germany*

(Received August 9, 1995)

Die in der Überschrift genannten Alkenethione (**4**, **8**) reagieren mit Natrium-N-chlorbenzolsulfonamiden (**2**) zu S-Alkenyliden-N-arylsulfonylsulfimiden (**6**, **9**). S-Cyclohexenylidensulfimide **6** werden zu zwitterionischen N-(Arylsulfonyl)iminioalkenesulfonamidaten (**7**) oxidiert. Gleichgewichte zwischen Propenylidensulfimiden **9** und Dihydroisothiazolen (**10**) werden in CDCl₃-Lösung mit NMR-Daten nachgewiesen.

The alkenethiones, mentioned in the title, react with sodium N-chlorobenzenesulfonamides (**2**) to S-alkenylidene-N-arylsulfonylsulfimides (**6**, **9**). Cyclohexenylidensulfimides **6** are oxidized to dipolar N-(arylsulfonyl)iminioalkenesulfonamidates (**7**). Equilibria between propenylidensulfimides **9** and dihydrothiazoles (**10**) are detected in CDCl₃ solution by nmr data.

Key words: Sodium N-chlorobenzenesulfonamides, (dialkylamino)cyclohexenethion, (dialkylamino)-propenethion, N-arylsulfonyl-S-cyclohexenylidensulfimides, N-arylsulfonyl(dialkylimino)cyclohexene-sulfonamidates, N-arylsulfonyl(dialkylamino)dihydroisothiazoles.

Die kationischen heterocyclischen Molekülteile von zwitterionischen Sulfinamidinaten **A**^{1,2,4,5} und Sulfonamidaten **B**^{1,3} können als quasiaromatische Systeme aufgefaßt werden.

Auch für die aus dem Diaminocyclopropenthion **1** mit Natrium-N-chlorbenzolsulfonamiden (**2**) dargestellten zwitterionischen Sulfinamidinate **3** kann eine mesomere Grenzstruktur mit einem quasiaromatischen 2π-Elektronensystem (**3β**) formuliert werden.

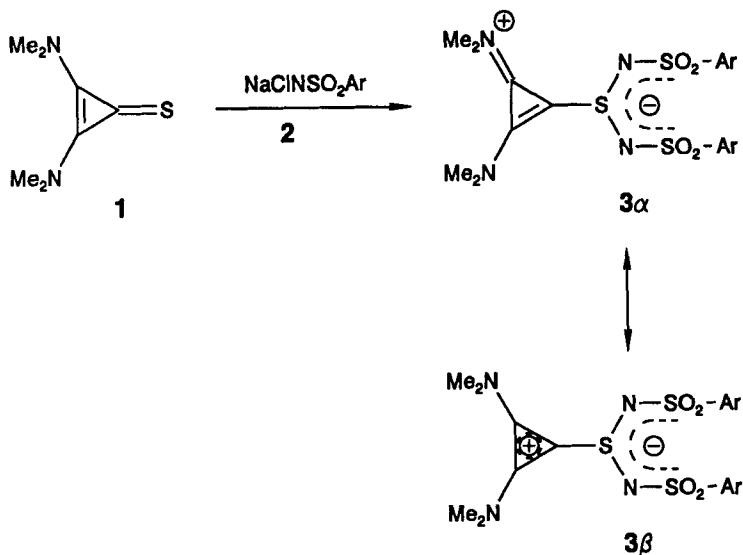
Mit 2,3-Bis(methylthio)- oder 2,3-Diphenyl-cyclopropenthion (**1** mit SCH₃ oder C₆H₅ anstelle Me₂N) ist die Synthese von **3** analogen zwitterionischen Sulfinamidinaten aber nicht gelungen.⁶ Danach bestimmt das Me₂N—C=C—C=S-System des Eduktes (**1**) oder das daraus entstehende Iminium-System des Produktes (**3**) die Synthesen. Wir haben diese Vorstellungen mit Reaktionen der Natrium-N-chlorbenzolsulfonamide **2a–2d** (Tabelle I) mit den Aminothionen **4** und **8** geprüft, die wie **1** ein Aminopropenthion-System enthalten, aber keine Ausgangsmaterialien für Produkte vom Typ **A** oder **B** mit einem quasiaromatischen System sind.

Das bekannte **4**⁷ haben wir aus der Oxoverbindung **5**⁸ mit Lawessons-Reagens dargestellt. Mit den Natrium-N-chlorbenzolsulfonamiden **2** reagiert **4** in Chloroform/Ethanol als Lösungsmittel, das sich bei Untersuchungen mit heterocyclischen

†Korrespondenz bitte an diesen Autor schicken.



SCHEMA I

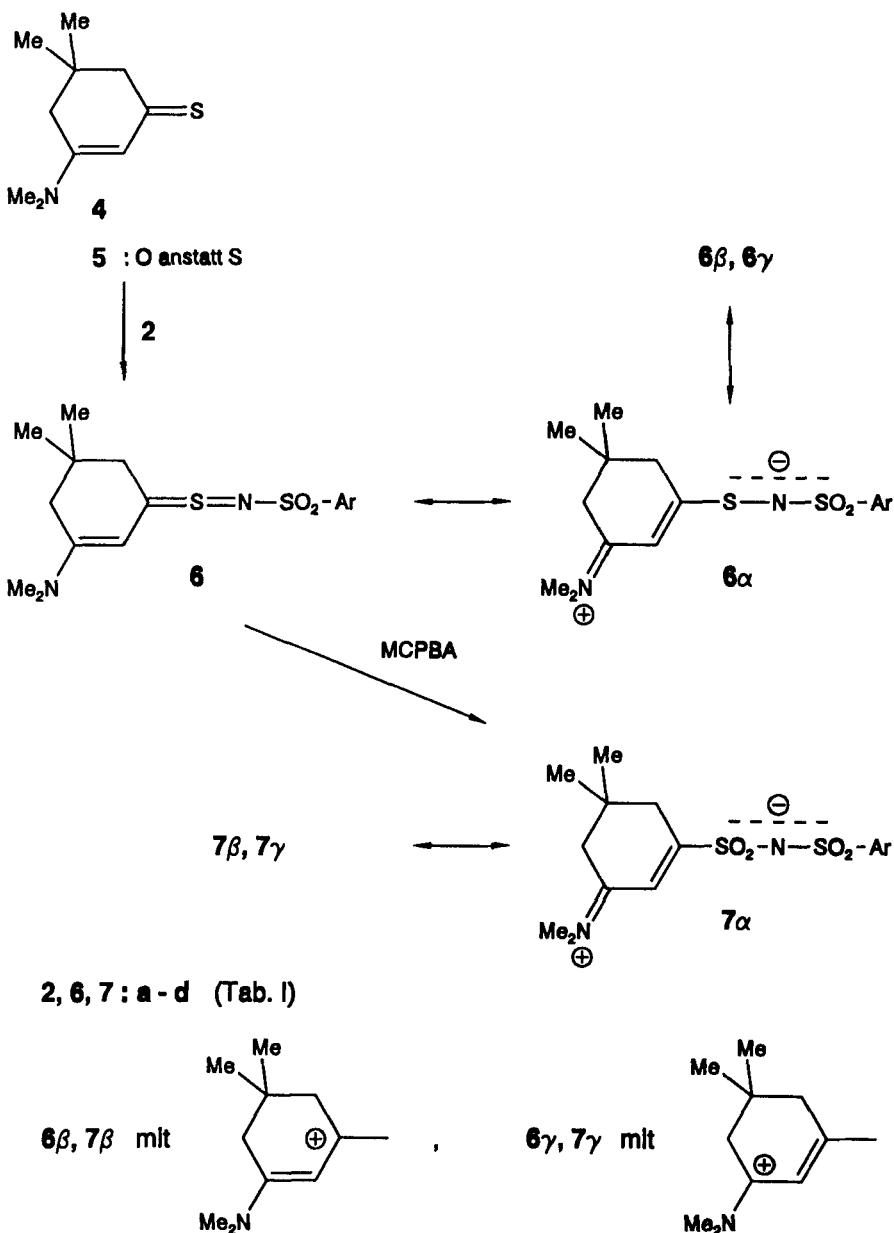


SCHEMA II

TABELLE I

Arylreste für Natrium-N-chlorbenzolsulfonamide 2 und daraus erhaltene Produkte 6, 7, 9, 10

| a - d | Aryl |
|-------|--|
| a | C ₆ H ₄ CH ₃ (p) |
| b | C ₆ H ₄ OCH ₃ (p) |
| c | C ₆ H ₄ NO ₂ (p) |
| d | C ₆ H ₄ Cl (p) |



SCHEMA III

Thionen bewährt hat,¹ zu Sulfimiden **6**, die säulenchromatographisch abgetrennt werden (20–21% Ausbeute). Zwitterionische Sulfinamidinate (Typ A) konnten nicht nachgewiesen werden.

Besser ist die Darstellung der Sulfimide **6** in Methylenechlorid/Wasser mit Tetrabutylammoniumchlorid (TBAC) als Phasentransferkatalysator. Vorteile dieser Arbeitsweise sind kürzere Reaktionszeiten, einfachere Aufarbeitung der Reaktionsgemische, die nach DC-Studien fünf weitere Produkte enthalten, und bessere

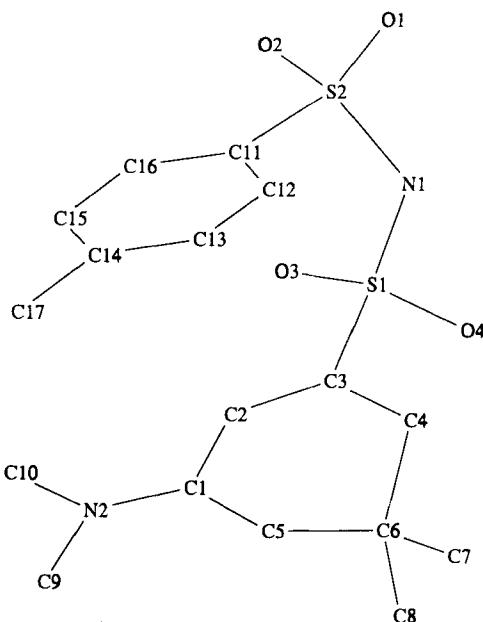


ABBILDUNG 1 Struktur des Iminiosulfonamids 7a im Kristall.

Ausbeuten. Die Reinigung erfolgt durch Umfällen aus einer Methylenchlorid-Lösung mit Ether. Nach dem Trocknen im Ölpumpenvakuum sind **6a–6c** analysenrein. **6d** enthält dagegen nach der Elementaranalyse und dem ¹H-NMR-Spektrum noch Methylenchlorid. Spektraldaten wie von **6a–6c** und die Oxidation zu **7d** beweisen Konstitution **6d**.

Die Thermolyse von **6a–6d** liefert komplexe Gemische. N-Ylidensulfonamide, die als Thermolyseprodukte von S-(Dihydroheteroaryliden)-N-phenylsulfonylsulfimiden bekannt sind,¹ werden nicht gefunden. Die Oxidation von **6a–6d** mit *m*-Chlorperbenzoësäure (MCPBA) liefert zwitterionische Sulfonamide **7a–7d**.

Konstitutionsbeweise für **6** und **7** sind charakteristische IR- und ¹H-NMR-Befunde, die für entsprechende Sulfimide und Sulfonamide mit einem heterocyclischen kationischen Molekülteil bekannt sind,¹ und die Röntgenstrukturanalyse von **7a**.

Die Sulfimide **6** zeigen bei 900 cm⁻¹ eine charakteristische IR-Bande, die bei den Sulfonamidaten **7** fehlt. Im Bereich 1050–1300 cm⁻¹ werden für **6** drei, für **7** mehr als drei SO₂-Banden gefunden. Die Gegenüberstellung der Spektren von **6** und den zugehörigen Oxidationsprodukten beweist, daß die Oxidation am Sulfimidschwefel und nicht am Aminstickstoff oder am Cyclohexenring eingetreten ist. Ein weiterer Beweis dafür ist die Röntgenstrukturanalyse von **7a** (siehe dazu unten).

Die ¹H-NMR-Spektren von **6** und **7** zeigen die N-Methyl-Signale bei relativ tiefem Feld: δ ([D₆]DMSO) = 3.18–3.40 für **6a–6d**, 3.56–3.65 für **7a–7d**. Zwei ¹H- und ¹³C-Signale für die Methylgruppen am Stickstoff belegen die eingeschränkte Drehung der Bindung zwischen dem Ringkohlenstoff- und dem Stickstoffatom von **6** und **7**, die mit den Grenzstrukturen **6α**, **7α** beschrieben wird.

Angaben zur Röntgenstrukturanalyse von **7a** bringen die Abbildungen 1 und 2; die Bezeichnung entspricht hier nicht den IUPAC-Regeln.

Nach Abbildung 2 sind die N2/C1- und die C2/C3-Bindung von **7a** Doppelbin-

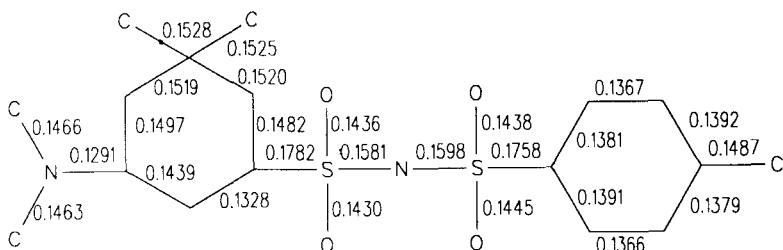
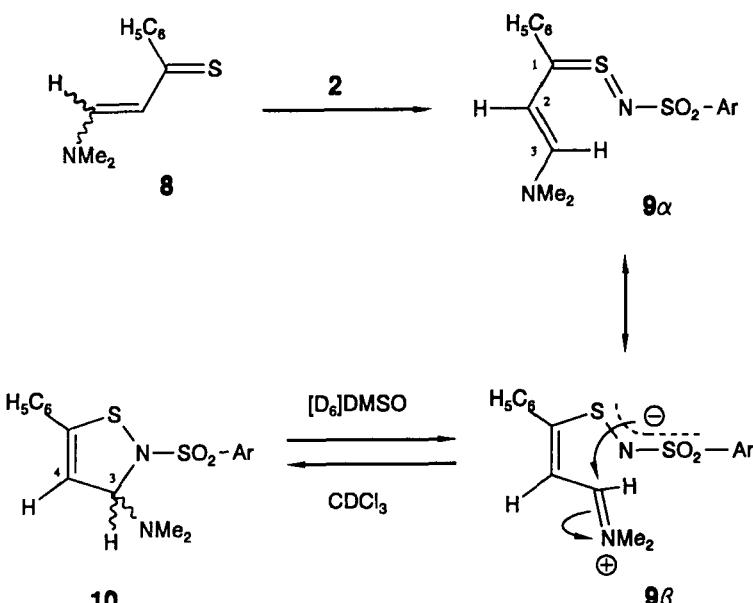


ABBILDUNG 2 Struktur von 7a. Bindungslängen [nm].



2, 9, 10 : c, d (Tab. I)

SCHEMA IV

dungen,^{9,10} in Übereinstimmung mit **7a**. Der Wert für die C1/C2-Bindung liegt zwischen den Literaturwerten¹⁰ für die Einfach- und Doppelbindung; danach hat auch die mesomere Grenzstruktur **7β** Gewicht.¹¹ Die Bindungsabstände und auch die Bindungswinkel für das SO₂NSO₂-System stehen in Übereinstimmung mit entsprechenden Daten von Sulfonamidat-Systemen mit einem Pyridinio-Rest am Schwefel und belegen damit ein System mit der delokalisierten negativen Ladung, das bei Lit.³ diskutiert wird. Einzelheiten zu den Bindungs- und Diederwinkeln von **7a** bringt Lit.¹² Danach liegen die Atome N2, C1, C2 und C3 weitgehend in einer Ebene, in Übereinstimmung mit den aus den Bindungslängen abgeleiteten Vorstellungen zu diesem System.

Aus dem Aminopropenthion **8**¹³ haben wir mit den Natrium-N-chlorbenzolsulfonamiden mit den elektronenziehenden Substituenten am Benzolring¹⁶ (**2c** und **2d**) die N-Ylidensulfimide **9c** und **9d** erhalten. Zwitterionische Sulfinamidinate (Typ A) konnten nicht nachgewiesen werden.

Die thermische Stabilität der Sulfimide **9** ist gering. Beim Aufbewahren im

TABELLE II

¹H-NMR- δ -Daten für 2-H und 3-H von **9** und für 3-H und 4-H von **10** in [D₆]DMSO und in CDCl₃

| c, d | 9 | 9 | 10 |
|------|-----------------------|-------------------|-------------------|
| | [D ₆]DMSO | CDCl ₃ | CDCl ₃ |
| c | 6.43, 7.31* | 7.20, 7.37* | 5.52, 6.88** |
| d | 6.44, 7.31* | 7.21, 7.38* | 5.42, 5.98** |

* d, J = 12 Hz; **d, J = 3 Hz

Kühlschrank verfärbt sich **9c** nach ca. drei Wochen, **9d** schon nach fünf Tagen. Aus beiden Sulfimiden konnten mit MCPBA oder durch Thermolyse keine definierten Produkte dargestellt werden.

Die IR-Spektren der Sulfimide **9** zeigen wie die Spektren der Sulfimide **6** charakteristische IR-Banden bei 900 und im Bereich 1050–1300 cm^{−1}.—Die ¹H-NMR-Spektren von **9** hängen stark vom Lösungsmittel ab. Bei Raumtemperatur werden in [D₆]DMSO nur die Signale für **9**, in CDCl₃, dagegen auch die Signale für die Dihydroisothiazole **10** gefunden. Gleichgewichte zwischen **9** und **10**, die für entsprechende Piperidin-Verbindungen (**9**, **10** mit NC₅H₁₀ anstelle NMe₂) bekannt sind,¹⁴ erklären die NMR-Befunde: In CDCl₃ liegen **9** und **10** in Konzentrationen vor, die für den NMR-Nachweis ausreichend sind. In dem polareren [D₆]DMSO sind die Gleichgewichte dagegen so weit zu den polareren **9** verschoben, daß die Konzentrationen der Dihydrothiazole **10** unter der NMR-Nachweisgrenze liegen. In Tabelle II sind charakteristische ¹H-NMR-Daten für die Sulfimide **9** und Dihydroisothiazole **10** zusammengestellt.

Die δ -Werte für 2-H und 3-H von **9** liegen in einem Bereich, der für Doppelbindungsprotonen bekannt ist^{9,15}; nach den Kopplungskonstanten liegen E-Verbindungen vor. Die mesomere Grenzstruktur **9α** steht mit diesen Daten in Übereinstimmung. Andererseits werden für die N-Methylgruppen von **9c** und **9d** jeweils zwei ¹H- und ¹³C-NMR Signale gefunden, was mit der eingeschränkten Drehbarkeit der C-3/N-Bindung erklärt und mit **9β** beschrieben wird. In Übereinstimmung mit diesen Vorstellungen stehen weitere NMR-Daten: Die Kopplungskonstante für 3-H und 4-H von **10c** und **10d** ist kleiner als diejenige für 2-H und 3-H von **9c** und **9d**; für die N-Methylgruppen von **10c** und **10d** wird jeweils nur ein ¹H- und ¹³C-NMR-Signal gefunden.

EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeines: siehe Lit.¹

NMR: Spektrometer Varian EM 360 A (60 MHz) und FT-NMR-Spektrometer Varian XL 200 (200 MHz); ohne den Hinweis "60 MHz" gelten die Angaben für das 200 MHz-Gerät.

Allgemeine Arbeitsvorschriften (AA): Lösungsmittel und Einzelheiten zu dem Arbeitsvorvorschriften siehe Lit.¹

5,5-Dimethyl-3-dimethylamino-2-cyclohexen-1-thion (4): Man gibt zu einer gerührten Lösung von 5.1

g (0.03 mol) 5,5-Dimethyl-3-dimethylamino-2-cyclohexen-1-on (**5**)⁸ in 100 ml getrocknetem Dimethoxyethan bei Zimmertemperatur 6.4 g (0.016 mol) Lawessons Reagens. Innerhalb von 5–15 min wird die Lösung klar, und die Farbe ändert sich zu tieforange bis rot. Danach wird 30 min weitergerührt. Die Lösung wird in 300 ml dest. Wasser gegeben. Man röhrt 10 min, extrahiert danach 8mal mit 80 ml Chloroform, trocknet die vereinigten Extrakte mit Natriumsulfat, filtriert, destilliert das Lösungsmittel ab und chromatographiert den Destillationsrückstand an Kieselgel/Aluminimumoxid (basisch, 1:1) mit Chloroform. Fraktionen, die nach DC nur **4** enthalten werden vereinigt. Man destilliert das Lösungsmittel ab, löst den Rückstand in möglichst wenig Tetrahydrofuran und erhält **4** durch fraktionierte Fällung mit *n*-Hexan. Ausb. 3.6 g (64%), Schmp. 104–105°C (Lit.⁷ 107–108°C). —¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 1.07 (s, 6H, Cyclohexen-CH₃), 2.28 (s, 2H, Cyclohexen-CH₂), 2.74 (s, 2H, Cyclohexen-CH₂), 3.12 (s, 6H, NMe₂), 6.80 (s, 1H, Cyclohexen-H).

Natrium-N-chlorbenzolsulfonamide (**2**): siehe Lit.¹

AA1 und AA2 für S-Ylidensulfimide **6 oder **9** aus Thionen **4** oder **8**¹³ und Natrium-N-chlorbenzolsulfonamiden (**2**)**

AA1: Man tropft zu einer gerührten Lösung von 10 mmol **4** oder **8**¹³ in 30 mmol getrocknetem Chloroform innerhalb von 15 min die Lösung von 10 mmol **2** in 30 ml abs. Ethanol. Anschließend wird bei gleicher Temperatur weitergerührt. Das ausgefallene Reaktionsprodukt wird abgesaugt, mit 15 ml Methanol und danach so lange mit Wasser gewaschen, bis mit währ. AgNO₃ keine Trübung mehr auftritt. Man wäscht abschließend mit 15 ml Methanol und trocknet über Nacht über Blaugel im Ölumpenvakuum. —**AA2:** Man gibt zu einer gerührten Lösung von 20 mmol **4** oder **8**¹³ in 40 ml Methylenechlorid eine Lösung von TBAC in dest. Wasser (0.1 g/20 ml), kühlt unter Röhren ab und gibt 20 mmol **2** in 5 Portionen zu. Mit DC (Kieselgel, Essigester/Ethanol 4:1) wird die Thionabnahme verfolgt. Wenn kein Thion mehr nachweisbar ist, wird die dunkelgefärbte organische Phase abgetrennt, mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und abfiltriert. Aus der Methylenechlorid-Lösung wird das Sulfimid durch fraktionierte Fällung mit Ether erhalten.

S-(5,5-Dimethyl-3-dimethylamino-2-cyclohexen-1-yliden)-N-(p-tolylsulfonyl)sulfimid (6a**):** Aus 1.0 g (5.5 mmol) **4** und **2a** nach AA1, –10°C, 4 h, Ausb. 0.38 g (20%); aus 2.0 g (11.2 mmol) **4** und **2a** mit 0.4 g TBAC, nach AA2, 0–5°C, 30 min, Ausb. 2.3 g (60%). Gelbe Nadeln (aus Chloroform/Ethanol 1:1), Zers. —P. 118°C. —IR (KBr): ν = 1255, 1120, 1075 (SO₂), 940 (C=S=N) cm^{−1}. —¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 1.00 (s, 6H, Cyclohexen-CH₃), 2.25 (s, 2H, Cyclohexen-CH₂), 2.39 (s, 3H, Benzol-CH₃), 2.45 (s, 2H, Cyclohexen-CH₂), 3.29 (s, 3H, NCH₃), 3.35 (s, 3H, NCH₃), 6.90 (s, 1H, Cyclohexen-H), 7.27 (d, J = 9 Hz, 2H, Benzol-H), 7.94 (d, J = 9 Hz, 2H, Benzol-H). —¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 20.75 (Benzol-CH₃), 26.85 (Cyclohexen-CH₃), 41.43 (N—CH₃), 41.49 (NCH₃); 32.43, 38.35, 40.92, 101.92, 167.61, 186.00 (Cyclohexen-C); 125.82, 128.61, 139.44, 143.43 (Benzol-C). —C₁₇H₂₄N₂O₂S₂ (352.5): Ber.: C, 57.92; H, 6.82; N, 7.95; S, 18.19. Gef.: C, 57.96; H, 6.66; N, 7.81; S, 18.03.

S-(5,5-Dimethyl-3-dimethylamino-2-cyclohexen-1-yliden)-N-(p-methoxyphenylsulfonyl)sulfimid (6b**):** Aus 1.0 g (5.5 mmol) **4** und **2b** nach AA1, 0–5°C, 3 h, Ausb. 0.4 g (20%); aus 3.0 g (16.8 mmol) **4** und **2b** mit 0.4 g TBAC nach AA2, 0–5°C, 40 min, Ausb. 3.9 g (65%). Orange Kristalle, Zers. —P. 108°C. —IR (KBr): ν = 1250, 1130, 1080 (SO₂), 950 (C=S=N) cm^{−1}. —¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 0.90 (s, 6H, Cyclohexen-CH₃), 2.23 (s, 2H, Cyclohexen-CH₂), 2.42 (s, 2H, Cyclohexen-CH₂), 3.30 (s, 6H, NCH₃), 3.81 (s, 3H, OCH₃), 6.80–7.10 (m, 3H, Cyclohexen- und Benzol-H), 7.88 (d, J = 9 Hz, 2H, Benzol-H). —¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 26.86 (Cyclohexen-CH₃), 41.50 (NCH₃), 55.27 (OCH₃); 32.42, 38.38, 40.93, 101.70, 167.59, 186.40 (Cyclohexen-C); 113.27, 127.63, 138.16, 160.24 (Benzol-C). —C₁₇H₂₄N₂O₃S₂ (368.5): Ber.: C, 55.41; H, 6.56; N, 7.60; S, 17.40. Gef.: C, 55.53; H, 6.94; N, 7.70; S, 17.49.

S-(5,5-Dimethyl-3-dimethylamino-2-cyclohexen-1-yliden)-N-(p-nitrophenylsulfonyl)sulfimid (6c**):** Aus 1.0 g (5.5 mmol) **4** und **2c** nach AA1, –10 bis –5°C, 2 h, Ausb. 0.44 g (21%); aus 1.5 g (8.4 mmol) **4** und **2c** mit 0.2 g TBAC nach AA2, 0°C, 15 min, Ausb. 1.8 g (60%). Gelbes Pulver, Zers. —P. 115°C. —IR (KBr): ν = 1540 (NO₂), 1270, 1145, 1080 (SO₂), 940 (C=S=N) cm^{−1}. —¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 1.00 (s, 6H, Cyclohexen-CH₃), 2.34 (s, 2H, Cyclohexen-CH₂), 2.48 (s, 2H, Cyclohexen-CH₂), 3.40 (s, 6H, NCH₃), 7.10 (s, 1H, Cyclohexen-H), 8.00–8.50 (m, 4H, Benzol-H). —¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 26.80 (Cyclohexen-CH₃), 41.70 (NCH₃); 32.43, 38.34, 40.93, 102.13, 168.13, 186.40 (Cyclohexen-C); 123.67, 127.25, 147.90, 151.90 (Benzol-C). —C₁₈H₂₂N₂O₃S₂ (383.5): Ber.: C, 50.11; H, 5.52; N, 10.96; S, 16.72. Gef.: C, 50.03; H, 5.64; N, 10.76; S, 16.47.

S-(5,5-Dimethyl-3-dimethylamino-2-cyclohexen-1-yliden)-N-(p-chlorophenylsulfonyl)sulfimid (6d** × 0.5CH₂Cl₂):** Aus 2.0 g (11 mmol) **4** und **2d** mit 0.2 g TBAC nach AA2, 0°C, 20 min, Ausb. 2.0 g (44%). Hellgelbe Nadeln (aus Chloroform/Ethanol 1:1), Zers. —P. 112°C. —IR (KBr): ν = 1250, 1120, 1070 (SO₂),

955 ($\text{C}=\text{S}=\text{N}$) cm^{-1} .— $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 0.90$ (s, 6H, Cyclohexen-CH₃), 2.17 (s, 2H, Cyclohexen-CH₂), 2.54 (s, 2H, Cyclohexen-CH₂), 3.18 (s, 3H, NCH₃), 3.29, (s, 3H, NCH₃), 5.77 (s, 1H, Methylenchlorid-H), 6.41 (s, 1H, Cyclohexen-H), 7.47 (d, $J = 9$ Hz, 2H, Benzol-H), 7.69 (d, $J = 9$ Hz, 2H, Benzol-H).— $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 26.81$ (Cyclohexen-CH₃), 41.56 (NCH₃), 41.61 (NCH₃); 32.42, 38.36, 40.93, 102.00, 167.91, 185.74 (Cyclohexen-C); 127.80, 128.22, 134.45, 144.88 (Benzol-C).— $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{ClN}_2\text{O}_2\text{S}_2 \times 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (415.4): Ber.: C, 47.71; H, 5.34; Cl, 17.07; N, 6.74; S, 15.44. Gef.: C, 47.34; H, 5.12; Cl, 17.32; N, 6.84; S, 15.59.

S-(3-Dimethylamino-1-phenyl-2-propen-1-yliden)-N-(p-nitrophenylsulfonyl)sulfimid (9c): Aus 3.0 g (15.7 mmol) **8**¹³ und **2c** nach AA1, 0°C, 1 h, Ausb. 3.6 g (59%). Gelbe Nadeln (aus Chloroform mit *n*-Hexan ausgefällt), Zers.—P. 107°C.—IR (KBr): $\nu = 1520$ (NO₂), 1230, 1130, 1070 (SO₂), 925 (C=S=N) cm^{-1} .— $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 3.18$ (s, 3H, NCH₃), 3.30 (s, 3H, NCH₃), 6.43 (d, $J = 12$ Hz, 1H, Propen-2-H), 7.31 (d, $J = 12$ Hz, 1H, Propen-3-H), 7.32 (d, $J = 7$ Hz, 1H, Benzol-H), 7.52–7.57 (m, 4H, Benzol-H), 7.99 (d, $J = 9$ Hz, 2H, Benzol-H), 8.25 (d, $J = 9$ Hz, 2H, Benzol-H).— $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 39.01$ (NCH₃), 46.81 (NCH₃); 104.25 (Propen-2-C), 159.21 (Propen-3-C), 188.37 (Propen-1-C); 127.73, 128.35, 128.86, 128.92, 131.21, 131.49, 134.69, 144.62, (Benzol-C).— $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}_2$ (391.5): Ber.: C, 52.16; H, 4.38; N, 10.73; S, 16.38; Gef.: C, 52.32; H, 4.43; N, 10.59; S, 16.20.

S-(3-Dimethylamino-1-phenyl-2-propen-1-yliden)-N-(p-chlorphenylsulfonyl)sulfimid (9d): Aus 2.0 g (10.5 mmol) **8**¹³ und **2d** nach AA1, 0°C, 40 min, Ausb. 2.5 g (63%). Hellgelbe Nadeln (aus Chloroform mit *n*-Hexan ausgefällt), Zers.—P. 86°C.—IR (KBr): $\nu = 1230, 1130, 1070$ (SO₂), 925 (C=S=N) cm^{-1} .— $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 3.27$ (s, 3H, NCH₃), 3.31 (s, 3H, NCH₃), 6.44 (d, $J = 12$ Hz, 1H, Propen-2-H), 7.31 (d, $J = 12$ Hz, 1H, Propen-3-H), 7.32 (d, $J = 7$ Hz, 1H, Benzol-H), 7.46–7.55 (m, 6H, Benzol-H), 7.73 (d, $J = 9$ Hz, 2H, Benzol-H).— $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 39.17$ (NCH₃), 46.87 (NCH₃); 104.37 (Propen-2-C), 159.49 (Propen-3-C), 187.28 (Propen-1-C); 123.79, 127.21, 128.93, 131.28, 131.39, 148.04, 151.46 (Benzol-C).— $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{ClN}_2\text{O}_2\text{S}_2$ (380.9): Ber.: C, 48.60; H, 4.38; Cl, 12.31; N, 6.74; S, 15.44. Gef.: C, 48.29; H, 4.33; Cl, 12.38; N, 7.24; S, 16.57.

AA3 für Iminiocyclohexensulfonamidate **7** aus Sulfimiden 6

Zu einer auf –10°C gekühlten, gerührten Lösung aus 4.1 g (24 mmol) MCPBA in 100 ml Methylenchlorid wird eine Lösung aus 5.7 mmol Sulfimid **6** in 50 ml Methylenchlorid getropft. Die gelbe **6**-Lösung entfärbt sich beim Eintropfen. Nach beendetem Zutropfen wird 5 h weitergerührt. Danach lässt man auf Zimmertemperatur erwärmen, filtriert vom Ungleisten ab, destilliert vom Filtrat das Lösungsmittel ab, wäscht den Rückstand mit Aceton und kristallisiert aus Acetonitril um.

N-(p-Tolysulfonyl)-5,5-dimethyl-3-dimethylimino-1-cyclohexen-1-sulfonamidat (7a): Aus 4.0 g (11.3 mmol) **6a** nach AA3, Ausb. 2.1 g (48%). Weiße Nadeln, Zers.—P. 186°C.—IR (KBr): $\nu = 1290, 1270, 1155, 1120, 1075, 1050$ (SO₂) cm^{-1} .— $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 0.99$ (s, 6H, Cyclohexen-CH₃), 2.30 (s, 3H, Benzol-CH₃), 2.46 (s, 2H, Cyclohexen-CH₂), 2.70 (s, 2H, Cyclohexen-CH₂), 3.56 (s, 6H, NCH₃), 7.00 (s, 1H, Cyclohexen-H), 7.22 (d, $J = 9$ Hz, 2H, Benzol-H), 7.59 (d, $J = 9$ Hz, 2H, Benzol-H).— $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 20.80$ (Benzol-CH₃), 27.20 (Cyclohexen-CH₃), 44.40, (NCH₃), 44.80 (NCH₃); 32.80, 37.60, 41.20, 119.20, 168.40, 177.60 (Cyclohexen-C); 127.20, 129.50, 141.70, 143.80 (Benzol-C).— $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$ (384.5): Ber.: C, 53.10; H, 6.29; N, 7.29; S, 16.68. Gef.: C, 53.00; H, 6.20; N, 7.34; S, 16.61.—Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse: Die gesättigte Lösung von **7a** in 20 ml warmem Acetonitril bleibt in einem Becherglas mit aufgelegtem Uhrglas bei Raumtemperatur stehen. Nach 4 Wochen werden die farblosen Kristalle abgesaugt und im Ölumpenvakuum getrocknet.

N-(p-Methoxyphenylsulfonyl)-5,5-dimethyl-3-dimethylimino-1-cyclohexen-1-sulfonamidat (7b): Aus 4.0 g (10.8 mmol) **6b** nach AA3, Ausb. 1.4 g (31%). Weiße Nadeln, Zers.—P. 183°C.—IR (KBr): $\nu = 1295, 1270, 1140, 1120, 1075, 1040$ (SO₂) cm^{-1} .— $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 1.03$ (s, 6H, Cyclohexen-CH₃), 2.50 (s, 2H, Cyclohexen-CH₂), 2.72 (s, 2H, Cyclohexen-CH₂), 3.58 (s, 6H, NCH₃), 3.79 (s, 3H, OCH₃), 6.90–7.20 (m, 3H, Cyclohexen-H und Benzol-H), 7.80 (d, $J = 9$ Hz, 2H, Benzol-H).— $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 27.14$ (Cyclohexen-CH₃), 44.13 (NCH₃), 44.59 (NCH₃), 55.37 (OCH₃); 32.72, 37.20, 40.99, 116.25, 167.65, 176.05 (Cyclohexen-C); 113.04, 128.24, 137.71, 160.70 (Benzol-C).— $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}_2$ (400.5): Ber.: C, 50.98; H, 6.04; N, 7.00; S, 16.01. Gef.: C, 50.80; H, 6.15; N, 6.90; S, 16.02.

N-(p-Nitrophenoxyphenylsulfonyl)-5,5-dimethyl-3-dimethylimino-1-cyclohexen-1-sulfonamidat (7c): Aus 4.0 g (10.4 mmol) **6c** nach AA1, Ausb. 3.2 g (74%). Farblose Nadeln, Zers.—P. 214–215°C.—IR (KBr): $\nu = 1520$ (NO₂), 1285, 1260, 1150, 1120, 1080, 1060 (SO₂) cm^{-1} .— $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 1.06$ (s, 6H, Cyclohexen-CH₃), 2.55 (s, 2H, Cyclohexen-CH₂), 2.82 (s, 2H, Cyclohexen-CH₂), 3.65 (s, 6H, NCH₃), 7.22 (s, 1H, Cyclohexen-H), 8.05 (d, $J = 9$ Hz, 2H, Benzol-H), 8.40 (d, $J = 9$ Hz, 2H, Benzol-H).— $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 27.12$ (Cyclohexen-CH₃), 44.28 (NCH₃), 44.72 (NCH₃); 32.80,

37.20, 41.12, 117.40, 167.20, 176.40 (Cyclohexen-C); 124.24, 128.40, 149.20, 152.00 (Benzol-C). — $C_{16}H_{21}N_3O_6S_2$ (415.5): Ber.: C, 46.25; H, 5.10; N, 10.11; S 15.43. Gef.: C, 46.22; H, 5.29; N, 10.02; S, 15.55.

N-(p-Chlorphenylsulfonyl)-5,5-dimethylaminio-1-cyclohexen-1-sulfonamidat (7d): Aus 4.0 g (9.6 mmol) **6d** \times 0.5CH₂Cl₂ nach AA3, Ausb. 1.7 g (43%). Weißes Pulver, Zers. — P. 212°C. — IR (KBr): ν = 1290, 1270, 1150, 1120, 1080, 1060 (SO₂) cm⁻¹. — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 1.02 (s, 6H, Cyclohexen-CH₃), 2.51 (s, 2H, Cyclohexen-CH₂), 2.74 (s, 2H, Cyclohexen-CH₂), 3.59 (s, 3H, NCH₃), 3.61 (s, 3H, NCH₃), 7.06 (s, 1H, Cyclohexen-H), 7.53 (d, J = 9 Hz, 2H, Benzol-H), 7.74 (d, J = 9 Hz, 2H, Benzol-H). — ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 27.11 (Cyclohexen-CH₃), 44.23 (NCH₃), 44.68 (NCH₃); 32.77, 37.20, 41.00, 116.49, 167.09, 176.01 (Cyclohexen-C); 128.14, 128.28, 135.27, 144.39 (Benzol-C). — $C_{16}H_{21}ClN_3O_6S_2$ (404.9): Ber.: C, 47.46; H, 5.23; Cl, 8.75; N, 6.92; S, 15.84. Gef.: C, 47.56; H, 5.22; Cl, 8.84; N, 6.95; S, 15.85.

DANK

Wir danken Herrn Prof. Dr. Garming für die Aufnahme und Diskussion der NMR-Spektren, Herrn Prof. D. Zugenmaier für die Röntgenstrukturanalyse.

LITERATUR

1. F. Boberg, B. Bruchmann, A. Herzberg und A. Otten, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, in press.
2. F. Boberg, B. Bruchmann, G. Nink und A. Garming, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **44**, 267–284 (1989).
3. F. Boberg, G. Nink, B. Bruchmann und A. Garming, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **57**, 235–247 (1991).
4. M. M. Kremlev und R. P. Naumenko, *Khim. Tekhnol. (Kharkov)*, **23**, 31 (1971); **16**, 163 (1970); R. P. Naumenko, V. I. Seremet und M. M. Kremlev, *Vopr. Khim. Khim. Tekhnol.*, **53**, 3 (1978); R. P. Naumenko, I. V. Koval, M. M. Kremlev, L. I. Bondar und S. I. Gusejnov, *Vopr. Khim. Khim. Tekhnol.*, **82**, 13 (1986); M. M. Kremlev und V. F. Baranovskaja, *Khim. Tekhnol. (Kharkov)*, **16**, 161 (1970); M. M. Kremlev und I. V. Koval, *Khim. Tekhnol. (Kharkov)*, **21**, 152 (1971).
5. R. J. S. Beer, A. Hordvik, A. Naylor und D. Wright, *Acta Chem. Scand. Ser. A*, **34**, 25 (1980).
6. F. Boberg, U. Kirchner und A. Garming, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **66**, 177–182 (1992).
7. L. V. Timokhina, V. A. Usov, Ya. S. Tsetlin, E. O. Tsetlina und M. G. Voronkov, *Zhr. Org. Khim.*, **15**, 82 (1979).
8. J. V. Greenhill, *J. Chem. Soc. C*, 2699 (1971); M. Azzaro, S. Geribaldi und B. Videau, *Synthesis*, 88 (1981).
9. M. Hesse, H. Meier und B. Zeh, "Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie," 4. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1991.
10. I. J. Tickle und C. K. Prout, *J. Chem. Soc. C*, 3401 (1971).
11. Berechnete Bindungslängen von vergleichbaren Systemen siehe T. G. Zabolotnaya und I. E. Bodeskul, *J. Org. Chem. USSR*, **53**, 2413 (1983); L. E. Protasova, O. Yu. Dolgunicheva, D. D. Chuvashov und V. G. Zakzhevskii, *Zh. Obshch. Khim.*, **56**, 1877 (1986); L. E. Protasova, O. Yu. Dolgunicheva, D. D. Chuvashov, V. G. Zakzhevskii und V. B. Mantsivoda, *Zh. Obshch. Khim.*, **59**, 185 (1989).
12. A. Otten, Dissertation, Techn. Universität Clausthal 1992.
13. J. Liebscher und H. Hartmann, *J. Prakt. Chem.*, **318**, 731 (1976); Y. Lin und St. A. Lang, *J. Org. Chem.*, **45**, 4857 (1980).
14. T. Saito, N. Shibahara und S. Motoki, *Tetrahedron Lett.*, **24**, 4435 (1983).
15. P. D. Pertsch, J. Seibl, W. Simson und Th. Clerc, "Table of Spectral Data for Structure Determination of Organic Compounds," 2. Aufl., Springer Verlag Heidelberg-Berlin 1989; siehe auch Lit.¹⁴; J. Kapovits, E. Ruff und A. Kucsman, *Tetrahedron*, **28**, 4413 (1972).
16. Siehe dazu Lit.¹, und zwar S. 3.