

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.<sup>1</sup> 5,5-DIMETHYL-3-DIMETHYLAMINO-2-CYCLOHEXEN-1-THION UND 3-DIMETHYLAMINO-1-PHENYL-2-PROPEN-1-THION MIT NATRIUM-N-CHLORBENZOLSULFONAMIDEN

Friedrich Boberg<sup>a</sup>; Albert Otten<sup>a</sup>

<sup>a</sup> 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.' 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.<sup>1</sup> 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 Alkenthione (**4**, **8**) reagieren mit Natrium-N-chlorbenzolsulfonamiden (**2**) zu S-Alkenyliden-N-arylsulfonylsulfimiden (**6**, **9**). S-Cyclohexenylidenesulfimide **6** werden zu zwitterionischen N-(Arylsulfonyl)iminioalkensulfonamidaten (**7**) oxidiert. Gleichgewichte zwischen Propenylidenesulfimiden **9** und Dihydroisothiazolen (**10**) werden in CDCl<sub>3</sub>-Lösung mit NMR-Daten nachgewiesen.

The alkenethiones, mentioned in the title, react with sodium N-chlorobenzenesulfonamides (**2**) to S-alkenylidene-N-arylsulfonylsulfimides (**6**, **9**). Cyclohexenylidenesulfimides **6** are oxidized to dipolar N-(arylsulfonyl)iminioalkenesulfonamidates (**7**). Equilibriums between propenylidenesulfimides **9** and dihydrothiazoles (**10**) are detected in CDCl<sub>3</sub> solution by nmr data.

**Key words:** Sodium N-chlorobenzenesulfonamides, (dialkylamino)cyclohexenethion, (dialkylamino)-propenethion, N-arylsulfonyl-S-cyclohexenylidenesulfimides, N-arylsulfonyl(dialkyliminio)cyclohexenesulfonamidates, N-arylsulfonyl(dialkylamino)dihydroisothiazoles.

Die kationischen heterocyclischen Molekülteile von zwitterionischen Sulfinamidinaten **A**<sup>1,2,4,5</sup> und Sulfonamidaten **B**<sup>1,3</sup> 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 2 $\pi$ -Elektronensystem (**3** $\beta$ ) formuliert werden.

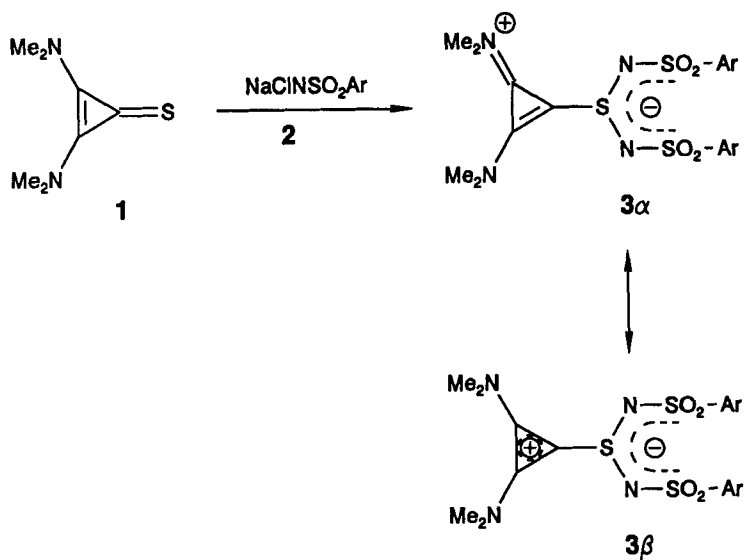
Mit 2,3-Bis(methylthio)- oder 2,3-Diphenyl-cyclopropenthion (**1** mit SCH<sub>3</sub> oder C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> anstelle Me<sub>2</sub>N) ist die Synthese von **3** analogen zwitterionischen Sulfinamidinaten aber nicht gelungen.<sup>6</sup> Danach bestimmt das Me<sub>2</sub>N—C=C—C=S-System des 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**<sup>7</sup> haben wir aus der Oxoverbindung **5**<sup>8</sup> 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

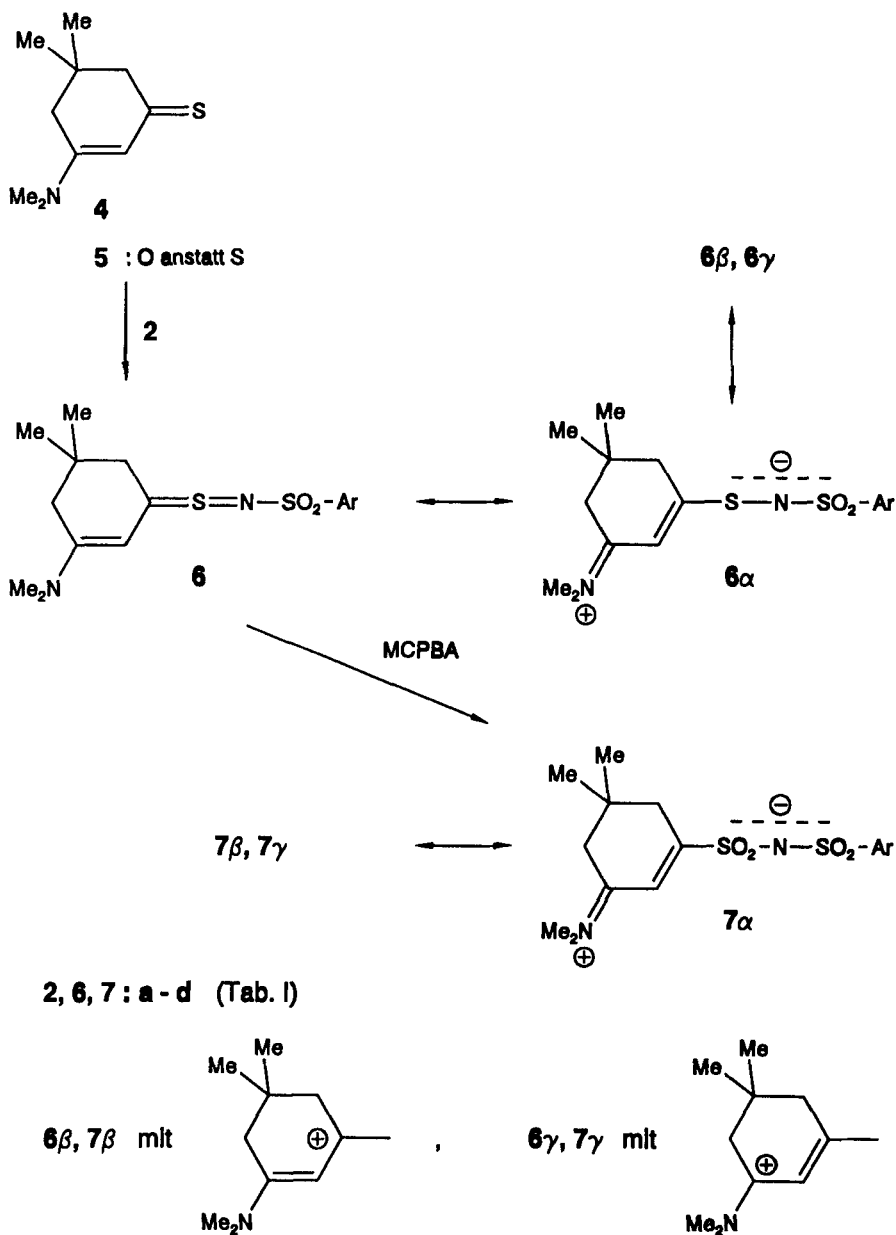


SCHEMA II

TABELLE I

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

a - d	Aryl
<b>a</b>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> (p)
<b>b</b>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub> (p)
<b>c</b>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> (p)
<b>d</b>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl (p)



SCHEMA III

Thionen bewährt hat,<sup>1</sup> 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 Methylenchlorid/Wasser mit Tetra-butylammoniumchlorid (TBAC) als Phasentransferkatalysator. Vorteile dieser Arbeitsweise sind kürzere Reaktionszeiten, einfachere Aufarbeitung der Reaktionsgemische, die nach DC-Studien fünf weitere Produkte enthalten, und bessere

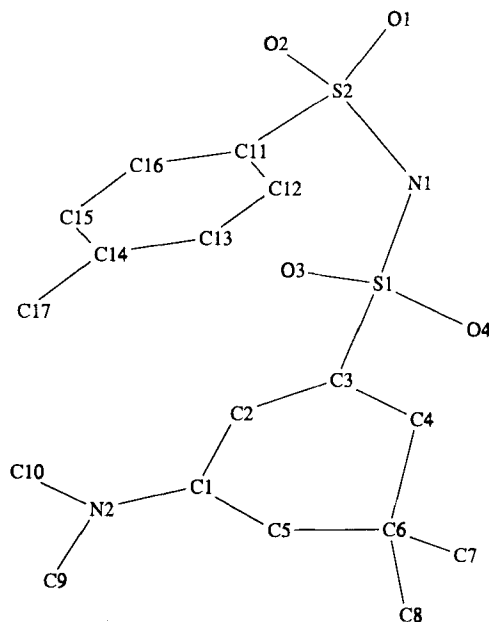


ABBILDUNG 1 Struktur des Iminiosulfonamids **7a** im Kristall.

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  $^1\text{H}$ -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,<sup>1</sup> werden nicht gefunden. Die Oxidation von **6a–6d** mit *m*-Chlorperbenzoesäure (MCPBA) liefert zwitterionische Sulfonamide **7a–7d**.

Konstitutionsbeweise für **6** und **7** sind charakteristische IR- und  $^1\text{H}$ -NMR-Befunde, die für entsprechende Sulfimide und Sulfonamide mit einem heterocyclischen kationischen Molekülteil bekannt sind,<sup>1</sup> und die Röntgenstrukturanalyse von **7a**.

Die Sulfimide **6** zeigen bei  $900\text{ cm}^{-1}$  eine charakteristische IR-Bande, die bei den Sulfonamiden **7** fehlt. Im Bereich  $1050\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$  werden für **6** drei, für **7** mehr als drei  $\text{SO}_2$ -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  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **6** und **7** zeigen die N-Methyl-Signale bei relativ tiefem Feld:  $\delta$  ( $[\text{D}_6]$ DMSO) = 3.18–3.40 für **6a–6d**, 3.56–3.65 für **7a–7d**. Zwei  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -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 **6a**, **7a** beschrieben wird.

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

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

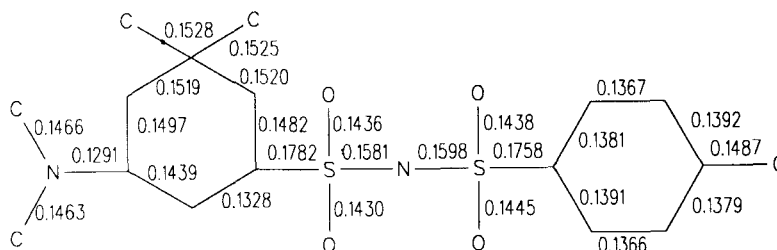


TABELLE II  
<sup>1</sup>H-NMR- $\delta$ -Daten für 2-H und 3-H von **9** und für 3-H und 4-H  
 von **10** in [D<sub>6</sub>]DMSO und in CDCl<sub>3</sub>

c, d	<b>9</b>	<b>9</b>	<b>10</b>
	[D <sub>6</sub> ]DMSO	CDCl <sub>3</sub>	CDCl <sub>3</sub>
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 Sulfiniden konnten mit MCPBA oder durch Thermolyse keine definierten Produkte dargestellt werden.

Die IR-Spektren der Sulfinide **9** zeigen wie die Spektren der Sulfinide **6** charakteristische IR-Banden bei 900 und im Bereich 1050–1300 cm<sup>-1</sup>.—Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **9** hängen stark vom Lösungsmittel ab. Bei Raumtemperatur werden in [D<sub>6</sub>]DMSO nur die Signale für **9**, in CDCl<sub>3</sub> dagegen auch die Signale für die Dihydroisothiazole **10** gefunden. Gleichgewichte zwischen **9** und **10**, die für entsprechende Piperidin-Verbindungen (**9**, **10** mit NC<sub>5</sub>H<sub>10</sub> anstelle NMe<sub>2</sub>) bekannt sind,<sup>14</sup> erklären die NMR-Befunde: In CDCl<sub>3</sub> liegen **9** und **10** in Konzentrationen vor, die für den NMR-Nachweis ausreichend sind. In dem polareren [D<sub>6</sub>]DMSO sind die Gleichgewichte dagegen so weit zu den polareren **9** verschoben, daß die Konzentrationen der Dihydroisothiazole **10** unter der NMR-Nachweisgrenze liegen. In Tabelle II sind charakteristische <sup>1</sup>H-NMR-Daten für die Sulfinide **9** und Dihydroisothiazole **10** zusammengestellt.

Die  $\delta$ -Werte für 2-H und 3-H von **9** liegen in einem Bereich, der für Doppelbindungsprotonen bekannt ist<sup>9,15</sup>; nach den Kopplungskonstanten liegen E-Verbindungen vor. Die mesomere Grenzstruktur **9 $\alpha$**  steht mit diesen Daten in Übereinstimmung. Andererseits werden für die N-Methylgruppen von **9c** und **9d** jeweils zwei <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR Signale gefunden, was mit der eingeschränkten Drehbarkeit der C-3/N-Bindung erklärt und mit **9 $\beta$**  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 <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Signal gefunden.

#### EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeines: siehe Lit.<sup>1</sup>

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 Arbeitsvorschriften siehe Lit.<sup>1</sup>

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)<sup>8</sup> 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 rührt 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/Aluminiumoxid (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.<sup>7</sup> 107–108°C).—<sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.07 (s, 6H, Cyclohexen-CH<sub>3</sub>), 2.28 (s, 2H, Cyclohexen-CH<sub>2</sub>), 2.74 (s, 2H, Cyclohexen-CH<sub>2</sub>), 3.12 (s, 6H, NMe<sub>2</sub>), 6.80 (s, 1H, Cyclohexen-H).

Natrium-N-chlorbenzolsulfonamide (2): siehe Lit.<sup>1</sup>

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

AA1: Man tropft zu einer gerührten Lösung von 10 mmol 4 oder 8<sup>13</sup> 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 wädr. AgNO<sub>3</sub> keine Trübung mehr auftritt. Man wäscht abschließend mit 15 ml Methanol und trocknet über Nacht über Blaugel im Ölpumpenvakuum.—AA2: Man gibt zu einer gerührten Lösung von 20 mmol 4 oder 8<sup>13</sup> in 40 ml Methylenchlorid eine Lösung von TBAC in dest. Wasser (0.1 g/20 ml), kühlt unter Rühren 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 Methylenchlorid-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 (SO<sub>2</sub>), 940 (C=S=N) cm<sup>-1</sup>.—<sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.00 (s, 6H, Cyclohexen-CH<sub>3</sub>), 2.25 (s, 2H, Cyclohexen-CH<sub>2</sub>), 2.39 (s, 3H, Benzol-CH<sub>3</sub>), 2.45 (s, 2H, Cyclohexen-CH<sub>2</sub>), 3.29 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 3.35 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 6.90 (s, 1H, Cyclohexen-H), 7.27 (d, *J* = 9 Hz, 2H, Benzol-H), 7.94 (d, *J* = 9 Hz, 2H, Benzol-H).—<sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 20.75 (Benzol-CH<sub>3</sub>), 26.85 (Cyclohexen-CH<sub>3</sub>), 41.43 (N—CH<sub>3</sub>), 41.49 (NCH<sub>3</sub>); 32.43, 38.35, 40.92, 101.92, 167.61, 186.00 (Cyclohexen-C); 125.82, 128.61, 139.44, 143.43 (Benzol-C).—C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (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 (SO<sub>2</sub>), 950 (C=S=N) cm<sup>-1</sup>.—<sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.90 (s, 6H, Cyclohexen-CH<sub>3</sub>), 2.23 (s, 2H, Cyclohexen-CH<sub>2</sub>), 2.42 (s, 2H, Cyclohexen-CH<sub>2</sub>), 3.30 (s, 6H, NCH<sub>3</sub>), 3.81 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 6.80–7.10 (m, 3H, Cyclohexen- und Benzol-H), 7.88 (d, *J* = 9 Hz, 2H, Benzol-H).—<sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 26.86 (Cyclohexen-CH<sub>3</sub>), 41.50 (NCH<sub>3</sub>), 55.27 (OCH<sub>3</sub>); 32.42, 38.38, 40.93, 101.70, 167.59, 186.40 (Cyclohexen-C); 113.27, 127.63, 138.16, 160.24 (Benzol-C).—C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S<sub>2</sub> (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 (NO<sub>2</sub>), 1270, 1145, 1080 (SO<sub>2</sub>), 940 (C=S=N) cm<sup>-1</sup>.—<sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.00 (s, 6H, Cyclohexen-CH<sub>3</sub>), 2.34 (s, 2H, Cyclohexen-CH<sub>2</sub>), 2.48 (s, 2H, Cyclohexen-CH<sub>2</sub>), 3.40 (s, 6H, NCH<sub>3</sub>), 7.10 (s, 1H, Cyclohexen-H), 8.00–8.50 (m, 4H, Benzol-H).—<sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 26.80 (Cyclohexen-CH<sub>3</sub>), 41.70 (NCH<sub>3</sub>); 32.43, 38.34, 40.93, 102.13, 168.13, 186.40 (Cyclohexen-C); 123.67, 127.25, 147.90, 151.90 (Benzol-C).—C<sub>16</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub> (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*-chlorphenylsulfonyl)sulfimid (6d × 0.5CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). 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 (SO<sub>2</sub>),



955 ( $\text{C}=\text{S}=\text{N}$ )  $\text{cm}^{-1}$ .— $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta$  = 0.90 (s, 6H, Cyclohexen- $\text{CH}_3$ ), 2.17 (s, 2H, Cyclohexen- $\text{CH}_2$ ), 2.54 (s, 2H, Cyclohexen- $\text{CH}_2$ ), 3.18 (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ), 3.29 (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ), 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- $\text{CH}_3$ ), 41.56 ( $\text{NCH}_3$ ), 41.61 ( $\text{NCH}_3$ ); 32.42, 38.36, 40.93, 102.00, 167.91, 185.74 (Cyclohexen-C); 127.80, 128.22, 134.45, 144.88 (Benzol-C).— $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{ClN}_2\text{O}_2\text{S}_2 \times 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (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**<sup>13</sup> 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 ( $\text{NO}_2$ ), 1230, 1130, 1070 ( $\text{SO}_2$ ), 925 ( $\text{C}=\text{S}=\text{N}$ )  $\text{cm}^{-1}$ .— $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta$  = 3.18 (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ), 3.30 (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ), 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 ( $\text{NCH}_3$ ), 46.81 ( $\text{NCH}_3$ ), 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**<sup>13</sup> 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 ( $\text{SO}_2$ ), 925 ( $\text{C}=\text{S}=\text{N}$ )  $\text{cm}^{-1}$ .— $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta$  = 3.27 (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ), 3.31 (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ), 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 ( $\text{NCH}_3$ ), 46.87 ( $\text{NCH}_3$ ), 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 Iminocyclohexensulfonamide **7** aus Sulfimiden **6**

Zu einer auf  $-10^\circ\text{C}$  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 Ungelösten ab, destilliert vom Filtrat das Lösungsmittel ab, wäscht den Rückstand mit Aceton und kristallisiert aus Acetonitril um.

*N*-(*p*-Tolylsulfonyl)-5,5-dimethyl-3-dimethyliminio-1-cyclohexen-1-sulfonamid (**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 ( $\text{SO}_2$ )  $\text{cm}^{-1}$ .— $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta$  = 0.99 (s, 6H, Cyclohexen- $\text{CH}_3$ ), 2.30 (s, 3H, Benzol- $\text{CH}_3$ ), 2.46 (s, 2H, Cyclohexen- $\text{CH}_2$ ), 2.70 (s, 2H, Cyclohexen- $\text{CH}_2$ ), 3.56 (s, 6H,  $\text{NCH}_3$ ), 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- $\text{CH}_3$ ), 27.20 (Cyclohexen- $\text{CH}_2$ ), 44.40, ( $\text{NCH}_3$ ), 44.80 ( $\text{NCH}_3$ ); 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 Ölpumpenvakuum getrocknet.

*N*-(*p*-Methoxyphenylsulfonyl)-5,5-dimethyl-3-dimethyliminio-1-cyclohexen-1-sulfonamid (**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 ( $\text{SO}_2$ )  $\text{cm}^{-1}$ .— $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta$  = 1.03 (s, 6H, Cyclohexen- $\text{CH}_3$ ), 2.50 (s, 2H, Cyclohexen- $\text{CH}_2$ ), 2.72 (s, 2H, Cyclohexen- $\text{CH}_2$ ), 3.58 (s, 6H,  $\text{NCH}_3$ ), 3.79 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 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- $\text{CH}_2$ ), 44.13 ( $\text{NCH}_3$ ), 44.59 ( $\text{NCH}_3$ ), 55.37 ( $\text{OCH}_3$ ); 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*-Nitrophenylsulfonyl)-5,5-dimethyl-3-dimethyliminio-1-cyclohexen-1-sulfonamid (**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 ( $\text{NO}_2$ ), 1285, 1260, 1150, 1120, 1080, 1060 ( $\text{SO}_2$ )  $\text{cm}^{-1}$ .— $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta$  = 1.06 (s, 6H, Cyclohexen- $\text{CH}_3$ ), 2.55 (s, 2H, Cyclohexen- $\text{CH}_2$ ), 2.82 (s, 2H, Cyclohexen- $\text{CH}_2$ ), 3.65 (s, 6H,  $\text{NCH}_3$ ), 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- $\text{CH}_2$ ), 44.28 ( $\text{NCH}_3$ ), 44.72 ( $\text{NCH}_3$ ); 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-dimethyl-3-dimethylaminio-1-cyclohexen-1-sulfonamidat (**7d**): Aus 4.0 g (9.6 mmol) **6d**  $\times$  0.5CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> nach AA3, Ausb. 1.7 g (43%). Weißes Pulver, Zers.—P. 212°C.—IR (KBr):  $\nu$  = 1290, 1270, 1150, 1120, 1080, 1060 (SO<sub>2</sub>) cm<sup>-1</sup>.—<sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta$  = 1.02 (s, 6H, Cyclohexen-CH<sub>3</sub>), 2.51 (s, 2H, Cyclohexen-CH<sub>2</sub>), 2.74 (s, 2H, Cyclohexen-CH<sub>2</sub>), 3.59 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 3.61 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 7.06 (s, 1H, Cyclohexen-H), 7.53 (d,  $J$  = 9 Hz, 2H, Benzol-H), 7.74 (d,  $J$  = 9 Hz, 2H, Benzol-H).—<sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta$  = 27.11 (Cyclohexen-CH<sub>3</sub>), 44.23 (NCH<sub>3</sub>), 44.68 (NCH<sub>3</sub>); 32.77, 37.20, 41.00, 116.49, 167.09, 176.01 (Cyclohexen-C); 128.14, 128.28, 135.27, 144.39 (Benzol-C).— $C_{16}H_{21}ClN_2O_4S_2$  (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. Chuvashv und V. G. Zakzhevskii, *Zh. Obshch. Khim.*, **56**, 1877 (1986); L. E. Protasova, O. Yu. Dolgunicheva, D. D. Chuvashv, 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.<sup>14</sup>; J. Kapovits, E. Ruff und A. Kucsmann, *Tetrahedron*, **28**, 4413 (1972).
16. Siehe dazu Lit.<sup>1</sup>, und zwar S. 3.