

JOACHIM GOERDELER und KLAUS DOERK¹⁾Über Sulfinssäureamidine, II²⁾Darstellung eines 1*H*-1.2.4.6-Thiatriazins mit tertiärer Aminogruppe

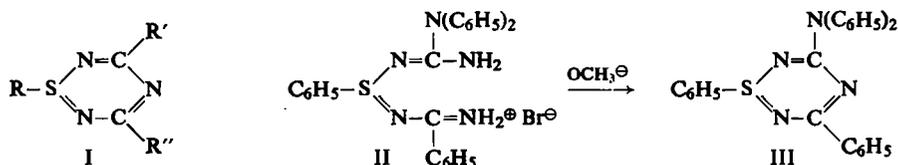
Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

(Eingegangen am 26. Juni 1961)

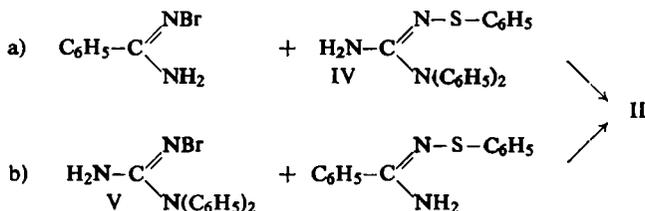
Aus *N*-Brom-benzamidin und *N*-Benzolsulfenyl-*N*'*N*'-diphenyl-guanidin sowie aus dem entsprechenden Paar mit vertauschten Resten wurde additiv das Sulfinssäureamidin hergestellt und zum 1.3-Diphenyl-5-diphenylamino-thiatriazin cyclisiert.

Die bisher bekannten^{2,3)} 1.2.4.6-Thiatriazine (I) enthalten als Substituenten am Schwefel (R) aliphatische und aromatische, darunter auch Nitrophenylreste. Am Kohlenstoff (R' und R'') ist die Auswahl bisher gering: es wurden nur solche mit Phenyl- und Chlorphenylgruppen synthetisiert.

In dem Bestreben, hier die Grenzen weiterzustecken, nahmen wir den Ringschluß II → III vor.



Das Sulfinssäureamidin II wurde nach dem bereits bewährten Verfahren²⁾ durch Addition einer passenden *N*-Bromverbindung an ein *N*-Sulfenyl-amidinderivat erhalten, und zwar auf den beiden möglichen Wegen:



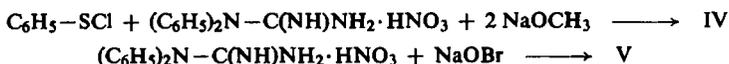
N-Benzolsulfenyl- (IV) und *N*-Brom-*N*'*N*'-diphenyl-guanidin (V) waren noch unbekannt. IV wurde durch Sulfenylierung in Methanol bei tiefer Temperatur, V durch

¹⁾ Auszug aus der Dissertat. K. DOERK, Univ. Bonn 1959.

²⁾ I. Mitteil.: J. GOERDELER und B. WEDEKIND, Chem. Ber. 95, 147 [1962], vorstehend.

³⁾ J. GOERDELER und D. LOEVENICH, Chem. Ber. 87, 1079 [1954].

Einwirkung von Natriumhypobromit in Wasser auf *N,N*-Diphenyl-guanidin-nitrat gewonnen:



Während IV beständig ist, läßt sich V nur wenige Stunden aufbewahren und verpufft beim Erhitzen. IV und V sind jodometrisch titrierbar.

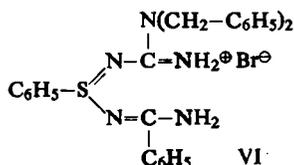
Die Umsetzung der beiden Paare zu II, angezeigt durch Ausfallen des Reaktionsproduktes (in Äther oder Benzol) oder Verfärbung (in Methylenchlorid) verläuft sehr schnell. Doch ist nur bei Weg a) die Ausbeute quantitativ. Im Fall b) trat als Nebenprodukt Diphenylguanidin-hydrobromid auf. Die entsprechenden *N*-Chlorverbindungen gaben nicht II. Ebensowenig konnte eine Addition von V an IV erzielt werden.

Das Sulfinssäureamidin II ist fest und farblos; es kann aus Methylenchlorid mit Äther gefällt und gereinigt werden. Seine Löslichkeit entspricht der anderer gleichartiger Sulfinamidine²⁾, ebenso das hygroskopische Verhalten (es zerfließt nicht; über einem Trockenmittel wird das alte Gewicht wiederhergestellt). — Aus verdünnter Jodwasserstoffsäure werden etwa 3 Äquivv. Jod freigesetzt, was einer Reduktion bis zum Disulfid entsprechen würde. Die Verbindung färbt sich in Methanol bereits nach kurzer Zeit gelb. Doch handelt es sich hierbei und auch bei der Reaktion mit Alkali nicht nur um die Thiatriazin-Bildung. Vielmehr tritt zu einem erheblichen Teil Spaltung ein, wie die Isolierbarkeit sowohl von Benzamidin als auch Diphenylguanidin (als Pikrate) anzeigte. Über das Schicksal der schwefelhaltigen Gruppe können wir nichts Genaueres aussagen.

Die erwünschte Cyclisierung zu III verläuft demgemäß nur in bescheidener Ausbeute (25%), sie geschieht am besten mit Natriummethylat in siedendem Methanol.

Das Thiatriazin III ist eine bei Lichtausschluß⁴⁾ völlig stabile, wohlkristallisierte, hellgelbe Verbindung mit scharfem Schmelzpunkt. Ihr Infrarot-Spektrum ähnelt weitgehend dem der bereits beschriebenen Sulfintriazine²⁾, insbesondere fällt ebenfalls eine sehr starke Bande bei 1375/cm auf.

Versuche, aus dem analog II dargestellten Sulfinssäureamidin VI (Einzelheiten



s. Versuchsteil) das entsprechende Thiatriazin zu gewinnen, schlugen fehl. Die Art der Substituenten beeinflusst offenbar in starkem Maß das Verhältnis von Cyclisierungs- zu Spaltungstendenz.

⁴⁾ Am Licht Dunkelfärbung.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE⁵⁾

1. *N-Benzolsulfonyl-N'.N'-diphenyl-guanidin (IV)*: Eine Aufschlammung von 20 mMol gepulvertem und über P₂O₅ getrocknetem *N.N-Diphenyl-guanidin-nitrat* in 40 ccm absol. Methanol wurde mit 8 ccm 5 n methanol. Natriummethylat 3 Stdn. gerührt. Dann wurde auf etwa -70° gekühlt und unter Rühren 20 mMol (2.15 ccm) *Benzolsulfonylchlorid* in 5 ccm absol. Äther tropfenweise zugefügt. Man ließ das Reaktionsgemisch allmählich auf Raumtemperatur kommen, entfernte nach einer weiteren Stunde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck bei 30° und extrahierte den Rückstand mit 50 ccm getrocknetem Benzol. Aus der filtrierten Lösung wurde IV mit 100 ccm Petroläther in einem Guß gefällt, und aus dem Filtrat durch Einengen i. Vak., Füllen mit Petroläther und Umfällen weitere Substanz gewonnen. Gesamtausbe. 4.08 g (64% d. Th.). Verfilzte, biegsame, farblose Nadeln, Schmp. 108° (Zers.).

C₁₉H₁₇N₃S (319.4) Ber. N 13.16 S 9.97 Gef. N 13.20 S 9.80

Jodometr. Titration: gef. 99.76% d. Einwaage.

2. *N-Benzolsulfonyl-N'.N'-dibenzyl-guanidin*: 8 ccm 5 n Natriummethylat wurden mit 5 ccm absol. Methanol und 30 ccm absol. Äther verdünnt und unter Rühren auf unter -70° gekühlt. Dazu wurden zuerst 20 mMol (2.15 ccm) *Benzolsulfonylchlorid* in 10 ccm absol. Äther, dann 20 mMol *N.N-Dibenzyl-guanidin-hydrochlorid* in 10 ccm absol. Methanol tropfenweise hinzugefügt. Die Aufarbeitung wie bei 1. ergab 5.42 g (78% d. Th.) farblose, glänzende Nadeln oder Schuppen, Schmp. 85° (Zers.).

C₂₁H₂₁N₃S (347.5) Ber. N 12.08 S 9.24 Gef. N 12.32 S 8.99

Jodometr. Titration: gef. 99.69% d. Einwaage.

3. *N-Brom-N'.N'-diphenyl-guanidin (V)*: Unter Eiskühlung und starkem Rühren wurden der Lösung von 5 mMol *N.N-Diphenyl-guanidin-nitrat* in 150 ccm Wasser in schneller Tropfenfolge 10 ccm einer 1 n *Natriumhypobromit*-Lösung zugefügt, die 10 bis 20 Äquivalentprozent freies Alkali enthielt. Die ausgeflockte rohe *N-Brom*verbindung wurde sofort abgesaugt, mit Wasser gewaschen und innerhalb von 10-15 Min. auf Ton scharf getrocknet. Das Rohprodukt löste man in getrocknetem Benzol, filtrierte von einer geringen Menge Ungelöstem und fällte mit dem doppelten Volumen getrockneten Petroläthers. Bald darauf wurde abgesaugt, mit getrocknetem Petroläther gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 51% d. Th. farblosere Nadeln vom Schmp. 126° (unter Verpuffen).

C₁₃H₁₂BrN₃ (290.2) Ber. Br 27.54 Gef. Br 27.52 (jodometr.)

4. *N-Brom-N'.N'-dibenzyl-guanidin*: Aus 5 mMol *Dibenzylguanidin-hydrochlorid* in 70 ccm Wasser wie voranstehend. Zum Aufnehmen des Rohproduktes genügten 35 ccm Benzol. Ausb. 63% d. Th. farblosere, verfilzter Nadeln vom Schmp. ca. 110° (Zers.).

C₁₅H₁₆BrN₃ (318.2) Ber. Br 25.11 Gef. Br 24.32 (jodometr.)

5. *N-Benzimidoyl-N'-[N.N-diphenyl-guanyl]-benzolsulfinsäureamidin-hydrobromid (II)*

a) Aus IV durch Umsetzung mit *N-Brom-benzamidin*: 10 mMol IV wurden in 7 ccm über P₂O₅ getrocknetem und destilliertem Methylenchlorid gelöst und mit 10 mMol *N-Brom-benzamidin* in 8 ccm wasserfreiem Methylenchlorid unter Umschütteln tropfenweise versetzt. Hierbei färbte sich das Reaktionsgemisch gelb, vorübergehend auch blaugrün. Die Lösung wurde darauf bei 20° unter verm. Druck auf etwa 10 ccm eingeeengt. 50 ccm absol. Äther fällten hieraus eine gelbbraune, plastische Masse, die beim Reiben allmählich in ein weißes

⁵⁾ Die Schmelzpunkte wurden unter dem Heizmikroskop, bei zersetzlichen Substanzen auf der Kofler-Heizbank 3 Sek. nach dem Aufstreuen, bestimmt.

Pulver übergang und dabei die farbigen Verunreinigungen an das Methylenchlorid-Äther-Gemisch abgab. Nach etwa 1 Stde. wurde abgesaugt, mit absol. Äther gewaschen und schnell in den Exsikkator gebracht. Ausb. 5.08 g (98% d. Th.).

$C_{26}H_{23}N_5S \cdot HBr$ (518.5) Ber. N 13.51 S 6.18 Gef. N 13.27 S 6.16

b) Aus Benzolsulphenylbenzamidin durch Umsetzung mit V: Analog a). Zur Reinigung mußte mehrfach aus Methylenchlorid mit Äther gefällt werden. Ausb. 54% d. Th. Identisch mit nach a) hergestelltem Präparat auf Grund des IR-Spektrums (fest in KBr).

6. *N-Benzimidoyl-N'-[N,N-dibenzyl-guanyl]-benzolsulfinssäureamidin-hydrobromid (VI)*: Einer Lösung von 10 mMol *N-Benzolsulphenyl-N',N'-dibenzyl-guanidin* in 100 ccm absol. Äther wurde eine Lösung von 10 mMol *N-Brom-benzamidin* in 20 ccm absol. Äther hinzugefügt. Nach wenigen Sekunden begann das Reaktionsprodukt auszufallen. Nach etwa 1 Stde. wurde abgesaugt, mit absol. Äther gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz i. Vak. über P_2O_5 und Paraffinschnitzeln getrocknet. Die Substanz war analysenrein. Ausb. 5.36 g (98% d. Th.).

$C_{28}H_{27}N_5S \cdot HBr$ (546.5) Ber. N 12.82 S 5.87 Gef. N 13.11 S 5.87

7. *1.3-Diphenyl-5-diphenylamino-1H-1.2.4.6-thiatriazin (III)*: 1 mMol II, in 10 ccm Methanol gelöst, wurden mit 0.2 ccm 5*n* Natriummethylat versetzt und 1 Stde. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Verdampfen des Methanols unter verm. Druck extrahierte man den gelben, schmierigen Rückstand mehrfach mit insgesamt 15 ccm Äther, dampfte die filtrierte, äther. Lösung ein und nahm die zurückgebliebene gelbe Schmiere in 1.5 ccm Methanol auf. In der Regel begann die Kristallisation sogleich. Am folgenden Tag wurde das Rohprodukt abgesaugt, mit wenig Methanol gewaschen und aus etwa 15 ccm Methanol umkristallisiert. Falls erforderlich wurde dabei die Lösung heiß filtriert. Ausb. 106 mg (25% d. Th.). Hellgelbe Rhomben, Schmp. 174.5° (geringe Sublimation vor dem Schmelzen); im hellen Licht verfärbt sich die Substanz.

$C_{26}H_{20}N_4S$ (420.5) Ber. N 13.32 S 7.63

Gef. N 13.44 S 7.73 Mol.-Gew. 405 (kryoskop. in Benzol)

Die Verbindung ist mäßig löslich in Methylenchlorid, Benzol, Essigester und Aceton, schwer in Äther und Petroläther.