

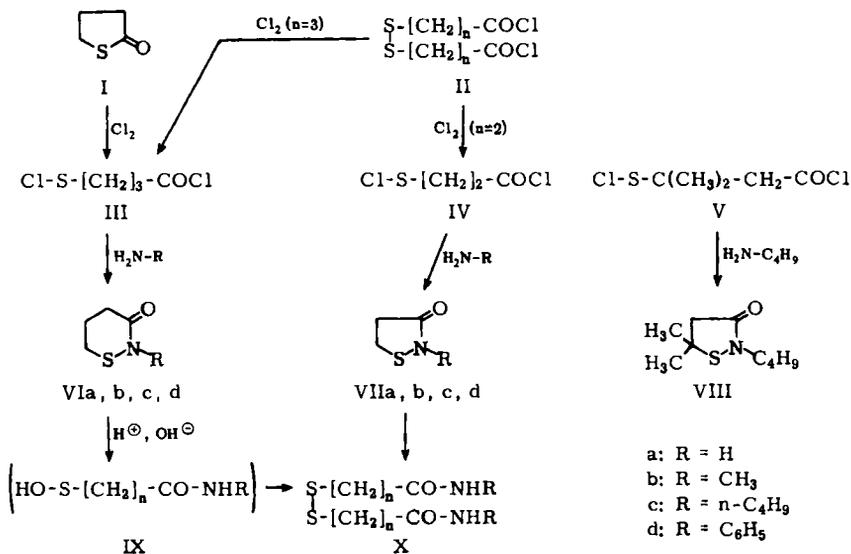
ARTHUR LÜTTRINGHAUS, RUPERT SCHNEIDER
und GERHARD CREUTZBURG

Notiz über Tetrahydro-1.2-thiazinone-(3)

Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg/Brsg.

(Eingegangen am 27. Oktober 1964)

Der in der Überschrift genannte sechsgliedrige Heterocyclus (VI), ebenso das nächst niedrigere, fünfgliedrige Homologe, das Isothiazolidinon-(3) (VII), wurden in Gestalt der *N*-substituierten Derivate VIb, c, VIIb, c, d sowie VIII kürzlich¹⁾ erstmalig erschlossen, und zwar durch Umsetzung der ω -Chlorsulfenyl-carbonsäurechloride III, IV und V mit den entsprechenden primären Aminen in Gegenwart von Pyridin.



Alle genannten, von uns isolierten Heterocyclen des Typs VI, VII und VIII sind farblose i. Vak. destillierbare, in gängigen, inerten Solventien gut lösliche *Flüssigkeiten*, deren hervorstechendste Eigenschaft die Empfindlichkeit gegen Feuchtigkeit ist; relativ beständig ist VIII mit tert. gebundenem Schwefel. Die Hydrolyse liefert in allen Fällen als gut kristallisierende Endprodukte die Dithia-di-carbonsäureamide X mit $n = 2$ bzw. 3, erhältlich auch direkt aus den im ersten Syntheseschritt (der Chlorolyse zu III und IV) eingesetzten Dithia-di-carbonsäurechloriden II (mit $n = 2$ und 3) durch Umsetzung mit den entsprechenden Aminen. Alle auf beiden Wegen dargestellten Dithiadamide X (wie auch das entsprechende Produkt der Hydrolyse von VIII) sind wohldefinierte, durch Schmelzpunkt, Mischprobe, IR- und UV-Spektrum gut charakterisierbare Verbindungen, deren Bildung nicht überrascht, wenn man bei

¹⁾ R. SCHNEIDER, Dissertat. Univ. Freiburg/Brsg. 1963; A. LÜTTRINGHAUS und R. SCHNEIDER, Angew. Chem. 76, 51 [1964]; Liebigs Ann. Chem. 679, 123 [1964]; Angew. Chem. internat. Edit. 3, 67 [1964].

der Hydrolyse von VI, VII und VIII als Primärreaktion den Angriff auf die S—N-Bindung unter Bildung von ω -Carbamoyl-sulfensäuren des Typs IX annimmt. Nach zahlreichen Analogien²⁾ sind als stabile Endprodukte aus deren rascher Disproportionierung (neben Sulfin- und Sulfonsäuren) die entsprechenden Disulfide vom Typ X zu erwarten.

Im Widerspruch zu unseren Befunden über die Eigenschaften der Tetrahydro-1.2-thiazinone-(3) (VI) stehen von N. KHARASCH und R. B. LANGFORD³⁾ kürzlich veröffentlichte Daten über die Eigenschaften von VIa, „a first example of a new type of heterocyclic system“, und von VI d. Wir haben deshalb die Vorschriften dieser Autoren nachgearbeitet und wollen die Ergebnisse mitteilen.

Zur Herstellung von III verwenden die amerikanischen Autoren einen neuen Weg, die Chlorolyse von Thio-butylolacton (I); wir können die Brauchbarkeit dieses Verfahrens voll bestätigen.

Die durch Umsetzung von III mit Ammoniak bzw. Anilin erhaltenen Heterocyclen VIa und VI d beschreiben KHARASCH und LANGFORD als kristalline Stoffe mit dem Schmp. 160 bzw. 169—170°. Wir erhielten bei der Nacharbeitung etwas höhere Schmelzpunkte und stellten durch Mischprobe mit aus II (n = 3) direkt gewonnenen Vergleichspräparaten fest, daß bei der Aufarbeitung nach der l. c.³⁾ angegebenen Vorschrift (die wäßriges Medium benutzt) statt VIa bzw. VI d in Wirklichkeit das Disulfid-diamid Xa bzw. das Disulfid-dianilid Xd entstehen, die, wie bereits angegeben¹⁾, bei 174 bzw. 172° schmelzen.

Auch die l. c.³⁾ mitgeteilten Amid-Carbonylbanden im IR (1650/cm bzw. „ca. 1650/cm“) sprechen für die Struktur Xa und Xd, für die wir 1650 bzw. 1660/cm fanden. Für die wirklichen Heterocyclen vom VI-Typ (z. B. VIb und VIc), ebenso übrigens für die fünfgliedrigen Analogen VIIb, VIIc und VIII, finden wir nämlich die Carbonylbande stets bei der deutlich höheren Wellenzahl 1675—1680/cm. Vor allem schließt das Vorhandensein einer Amid-NH-Bande bei dem aus III mit Anilin erhaltenen Produkt die l. c.³⁾ postulierte Struktur VI zugunsten von Xd aus.

Auch das l. c.³⁾ für das vermeintliche VIa angegebene UV-Maximum bei 2510 Å läßt sich sehr gut mit Xa vereinbaren, denn es ist das typische Maximum für eine aliphatisch gebundene S—S-Gruppe; wir finden für aus II (n = 3) und Ammoniak bereitetes Xa ein Maximum bei 2498 Å.

Eingehend haben wir⁴⁾ nochmals die von uns¹⁾ beschriebene Darstellung und die Eigenschaften des n-Butylderivates VIc überprüft und dabei alle Ergebnisse von R. SCHNEIDER¹⁾ bestätigen können: Wir gingen dabei bewußt von einem nach KHARASCH und LANGFORD³⁾ aus I dargestellten ω -Chlorsulphenyl-butylchlorid (III) aus, während wir dieses früher¹⁾ aus dem Säurechlorid II (n = 3) gewonnen hatten. Die weitere Umsetzung mit n-Butylamin erfolgte dagegen unter strengstem Feuchtigkeits-Ausschluß gemäß l. c.¹⁾. Sie lieferte wiederum VIc als farbloses Öl vom Sdp._{0.01} 62—63°. Im IR-Spektrum fehlen, wie es sein soll, NH-Banden, und die Amid-Carbonylabsorption im IR finden wir wiederum kurzweilig verschoben bei 1675/cm. Löst man VIc in wäßrigem Äthanol oder beläßt es an der feuchten Luft, so kristallisiert innerhalb kurzer Zeit als Produkt von Hydrolyse und Disproportionierung das früher¹⁾ beschriebene Disulfid-diamid Xc vom Schmp. 112—113° aus, das im IR-Spektrum Amid-NH-Banden und eine Carbonylfrequenz um 1640/cm aufweist. Das UV-Maximum von Xc finden

2) Z. B. A. SCHÖBERL und A. WAGNER, in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. 9, S. 276, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1955; N. KHARASCH, „Organic Sulfur Compounds“, Bd. I, S. 375, Pergamon Press, London 1961.

3) J. org. Chemistry **28**, 1901 [1963].

4) G. CREUTZBURG, Diplomarb. Univ. Freiburg/Brs. 1964.

wir bei 2486 Å, also ganz ähnlich wie bei den anderen Derivaten vom Typ X. Das direkt aus II ($n = 3$) und n-Butylamin bereitete Vergleichspräparat Xc stimmt in allen Eigenschaften mit diesem Hydrolyseprodukt von VIc überein.

Die Elementaranalysen haben bei der obengenannten Alternative wenig Aussagekraft, da die berechneten Werte für VIa und Xa bzw. für VI d und X d nahe beieinander liegen:

VIa: C_4H_7NOS (117.2)	Ber. C 41.0	H 6.02	N 11.96	S 27.13
Xa: $C_8H_{16}N_2O_2S_2$ (236.4)	Ber. C 40.65	H 6.82	N 11.85	S 27.36
VI d: $C_{10}H_{11}NOS$ (193.3)	Ber. C 62.15	H 5.74	N 7.25	S 16.59
X d: $C_{20}H_{24}N_2O_2S_2$ (388.5)	Ber. C 61.82	H 6.23	N 7.21	S 16.09

Die l. c.³⁾ gefundenen Analysendaten für das vermeintliche VIa sind mit den für Xa berechneten in den C- und H-Werten mäßig, in den N- und S-Werten sehr gut vereinbar; beim vermeintlichen VI d kommen die gefundenen H- und N-Werte den für X d berechneten sehr nahe. Somit erscheint das — eben wegen des nahen Beieinander der berechneten Analysenwerte verständliche — Versehen der amerikanischen Autoren vollends geklärt. Bedauerlich ist, daß die von ihnen beanspruchte Darstellung der unsubstituierten *Grundverbindung VIa* aus III und Ammoniak auch uns bislang auf keine Weise geglückt ist.

© Verlag Chemie, GmbH. 1965 — Printed in Germany.

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Rudolf Criegee, Karlsruhe. Redaktion: Dr. Hermann Zahn, München. Verantwortlich für den Anzeigenteil: W. Thiel, Verlag Chemie, GmbH. (Geschäftsführer Eduard Kreuzhage), 694 Weinheim/Bergstr., Pappelallee 3, Postfach 129/149 — Fernsprecher Sammelnummer 3635 — Fernschreiber 04—65 516 chemieverl wnh. — Telegrammadresse: Chemieverlag Weinheimbergstr.

Das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung des Inhalts dieser Zeitschrift sowie seine Verwendung für fremdsprachige Ausgaben behält der Verlag sich vor. — Die Herstellung einzelner fotomechanischer Vervielfältigungen zum innerbetrieblichen oder beruflichen Gebrauch ist nur nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens 1958 und des Zusatzabkommens 1960 erlaubt. Nähere Auskunft hierüber wird auf Wunsch vom Verlag erteilt. — Preis jährlich DM 220. — zuzügl. Versandgebühren; Einzelheft DM 19.—. Die Bezugsbedingungen für die Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker werden auf Anfrage von der Geschäftsstelle, 6 Frankfurt 9, Carl-Bosch-Haus, Varrentrappstraße 40—42, Postfach 9075, mitgeteilt. — Zahlungen an: Verlag Chemie, GmbH., 694 Weinheim/Bergstr. — Postfach 129/149 — Postscheckkonten: 6 Frankfurt/M. Nr. 145314, Wien 108750, Zürich VIII 47055, Stockholm 74137. Banken: Deutsche Bank AG., 694 Weinheim/Bergstr., Kto.-Nr. 11320; Dresdner Bank AG., 68 Mannheim, Kto.-Nr. 24021; Volksbank eGmbH., 694 Weinheim/Bergstr., Kto.-Nr. 248; First National City Bank, New York, Kto.-Nr. 10200946. — Abbestellungen nur bis spätestens 6 Wochen vor Ablauf des Kalenderjahres. Gerichtsstand und Erfüllungsort Weinheim/Bergstr. — Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers. — Druck: Buchdruckerei Dr. Alexander Krebs, Weinheim/Bergstr.