

Hans-Heinrich Hörhold und Hermann Eibisch

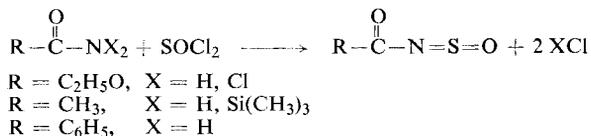
Synthese und Reaktionen von *N*-Sulfinyl-urethanen

Aus dem Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Jena, DDR

(Eingegangen am 16. April 1968)

Bei Einwirkung von Thionylchlorid auf *N*-Chlor-iminokohlensäure-dialkylester (**1**) werden *N*-Sulfinyl-urethane (**3**) erhalten. Ihre Umsetzung mit Norbornen führt als 1,4-Heterodienaddition zu 1:1-Addukten (**11**). Mit 2,3-disubstituierten Butadienen bilden sich *N*-Alkoxy-carbonyl-3,6-dihydro-2*H*-1,2-thiazine (**15**). Mit Diphenylketen vereinigt sich **3** im Molverhältnis 1:2 unter Freisetzung von 1 Mol CO₂. Ein Strukturvorschlag wird diskutiert.

Acylsulfinylamine, die als Zwischenstufe bei der zu Nitrilen führenden Reaktion von Thionylchlorid mit Säureamiden¹⁾ zu vermuten sind, konnten erst kürzlich aus den Amiden selbst oder aus geeigneten Amidderivaten am Beispiel von Urethan^{2,3)}, Acetamid^{4,5)} und Benzamid⁶⁾ dargestellt werden.



Diese Synthesen entsprechen der Überführung von Aminen und Sulfonsäureamiden in *N*-Sulfinyl-Verbindungen⁷⁾. Wie bereits kurz berichtet^{8,9)}, fanden wir bei der Untersuchung von Reaktionen der *N*-Chlor-iminokohlensäure-dialkylester einen prinzipiell neuartigen Weg zu *N*-Sulfinyl-urethanen.

Am Beispiel der *N*-Sulfinyl-urethane studierten wir Reaktionen der Acylsulfinylamine und konnten zeigen, daß nicht allein die Additions- und Cycloadditionsreaktionen der N=S=O-Gruppe die Reaktionsfähigkeit dieser Verbindungsklasse

1) A. Michaelis und H. Siebert, Liebigs Ann. Chem. **274**, 312 (1893).

2) J. Hancock und A. R. Markert, Tetrahedron Letters [London] **1966**, 6157.

3) E. S. Levčenko, Ja. G. Bal'on und A. V. Kirsanov, Žhur org. Khim. **3**, 1883 (1967), C. A. **68**, 29658k (1968).

4) O. J. Scherer und R. Schmitt, Z. Naturforsch. **22b**, 224 (1967).

5) W. Wucherpfennig, Tetrahedron Letters [London] **1967**, 3235.

6) G. A. Olah, N. Friedman, J. M. Bollinger und J. Lucas, J. Amer. chem. Soc. **88**, 5328 (1966).

7) G. Kresze und W. Wucherpfennig, Angew. Chem. **79**, 109 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 149 (1967).

8) H.-H. Hörhold, Angew. Chem. **79**, 312 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 357 (1967).

9) H.-H. Hörhold, H. Eibisch und R. Martin, Mitteilungsbl. chem. Ges. DDR **14**, 98 (1967), Vortrag zur Chemiedozententagung, Dresden, Juni 1967.

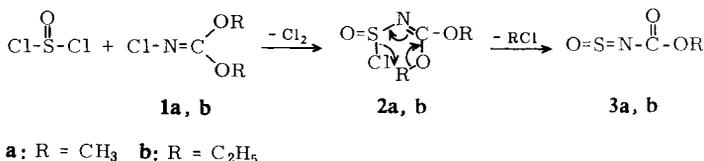
bestimmen, sondern daß wegen der hier möglichen Beteiligung der Carbonylgruppe den Acylisocyanaten vergleichbare Verhältnisse vorliegen, wie das auch aus der formalen Analogie von Acylsulfanylaminen und Acylisocyanaten zu erwarten ist.

Umsetzung von *N*-Chlor-iminokohlensäure-dialkylestern mit Thionylchlorid

N-Chlor-iminokohlensäure-dialkylester (1) sind aus Alkalicyaniden, Chlor und Alkoholen in alkalischer Lösung leicht darstellbar^{10,11}. Die Reaktion läßt sich auf 1,2-Diole ausweiten, womit auch cyclische *N*-Chlor-iminokohlensäureester zugänglich sind^{12,13}. Bereits *Houben* und *Schmidt*¹⁴ haben beobachtet, daß sich Thionylchlorid mit *N*-Chlor-iminokohlensäure-diäthylester zu einem farblosen Öl umsetzt, klärten jedoch die Reaktion nicht auf.

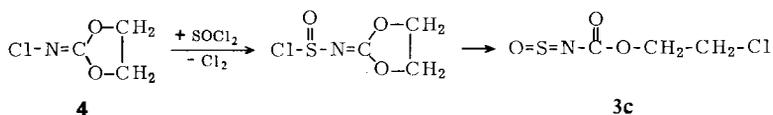
Beim Eintragen von *N*-Chlor-iminokohlensäure-dialkylestern (1) in überschüssiges Thionylchlorid beginnt die Reaktion exotherm unter Chlorentwicklung und setzt sich bei Temperaturerhöhung unter Abspaltung von Alkylchlorid und Bildung von i. Vak. destillierbaren *N*-Sulfanyl-urethanen (3) fort. Die Chlorentwicklung läßt man vorteilhaft bei 0° ablaufen, und die Pyrolyse wird so durchgeführt, daß man entweder nach Entfernung des Thionylchlorids i. Vak. auf 90—120° erhitzt und das entstehende 3 abdestilliert, oder sie in der von *Ried* und *Junker*¹⁵) beschriebenen Apparatur ohne vorherige Entfernung des Thionylchlorids unter Normaldruck kontinuierlich vornimmt.

Aus dem zweistufigen Reaktionsverlauf ergibt sich, daß als thermisch instabile Zwischenstufe *N*-Chlorsulfanyl-iminokohlensäure-dialkylester (2) auftreten.



Es ist bisher noch nicht gelungen, die Zwischenstufe analysenrein zu gewinnen, jedoch konnten wir nach Beendigung der Chlorentwicklung bei schonender Hydrolyse von **2b** in Gegenwart von ZnO Kohlensäure-diäthylester neben Urethan isolieren.

Nach diesem Mechanismus ist zu erwarten, daß sich die Zwischenstufe bei Verwendung eines cyclischen *N*-Chlor-iminokohlensäureesters unter Ringöffnung umlagern muß. Tatsächlich reagiert 2-Chlorimino-1,3-dioxolan (**4**) zu *N*-Sulfanyl-carbaminsäure-[2-chlor-äthylester] (**3c**).



¹⁰) *T. Sandmeyer*, Ber. dtsh. chem. Ges. **19**, 862 (1886).

¹¹) *J. Houben* und *R. Zivadinovitch*, Ber. dtsh. chem. Ges. **69**, 2352 (1936).

¹²) *E. J. du Pont de Nemours & Co.* (Erf. *H. E. Simmons*), Amer. Pat. 2972620 (1961), C. A. **55**, 14481h (1961).

¹³) *T. Fujisawa*, *Y. Tamura* und *T. Mukaiyama*, Bull. chem. Soc. Japan **37**, 793 (1964).

¹⁴) *J. Houben* und *E. Schmidt*, Ber. dtsh. chem. Ges. **46**, 2447 (1913).

¹⁵) *W. Ried* und *P. Junker*, Angew. Chem. **79**, 622 (1967); Angew. Chem. [internat. Edit. **6**, 631 (1967).

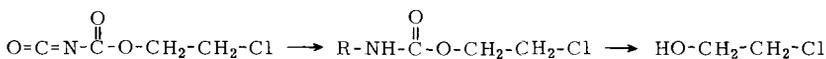
Die *N*-Sulfinyl-urethane **3a**–**c** sind farblose, äußerst hygroskopische Flüssigkeiten. Die Siedepunkte und charakteristischen IR- und Raman-Daten sind in Tab. 1 zusammengestellt. Die Struktur **3** folgt aus der Elementaranalyse, dem kryoskopisch bestimmten Molekulargewicht, dem Auftreten von charakteristischen Absorptionen für C=O- und NSO-Gruppen im IR- und Raman-Spektrum und der zu Schwefeldioxid und den entsprechenden Carbamidsäureestern führenden partiellen Hydrolyse.

Tab. 1. Eigenschaften von *N*-Sulfinyl-urethanen

	Sdp.		ν_{NSO} (cm ⁻¹)	ν_{CO} (cm ⁻¹)
3a	44°/12 Torr	IR ^{a)}	1135, 1250; 1290 (evtl. $\nu_{\text{C-O}}$)	1790
		Raman ^{b)}	1122, 1230; 1266 (evtl. $\nu_{\text{C-O}}$)	1741
3b	48°/12 Torr	IR ^{a)}	1135, 1250; 1290 (evtl. $\nu_{\text{C-O}}$)	1790
		Raman ^{b)}	1115, 1228; 1260 (evtl. $\nu_{\text{C-O}}$)	1737
3c	78°/2 Torr	IR ^{c)}	1140, 1240; 1280 (evtl. $\nu_{\text{C-O}}$)	1760

a) In Gasphase. – b) Flüssigkeit. – c) Flüssigkeitsfilm.

Bei der Umsetzung von Thionylchlorid mit **4** konnte als Nebenprodukt 2-Chlor-äthoxycarbonylisocyanat (**5**) isoliert werden, das nach gaschromatographischer Analyse noch 12% 2-Chlor-*N*-sulfinyl-äthylamin enthält. Die Struktur von **5** folgt aus dem IR-Spektrum (ν_{CO} 1760, ν_{NCO} 2270/cm; Film) und den folgenden Reaktionen: mit Wasser erfolgt Hydrolyse zu Carbamidsäure-[2-chlor-äthylester] (**6**), Anilin und *p*-Chlor-anilin addieren sich zu den ω -phenylsubstituierten Allophansäure-[2-chlor-äthylestern] (**7** und **8**), und Äthanol sowie Äthylenchlorhydrin bilden durch Addition

**5****6**: R = H**7**: R = CONHC₆H₅**8**: R = CONHC₆H₄-Cl-(4)**9**: R = CO₂C₂H₅**10**: R = CO₂C₂H₄Cl

an die C=N-Bindung die entsprechenden Iminodicarbonsäureester (**9** und **10**). Ferner liefert die Totalhydrolyse von **7** neben Anilin Äthylenchlorhydrin, das gaschromatographisch nachgewiesen wurde. Es ist anzunehmen, daß **5** durch eine Sekundärreaktion aus **3c** hervorgeht.

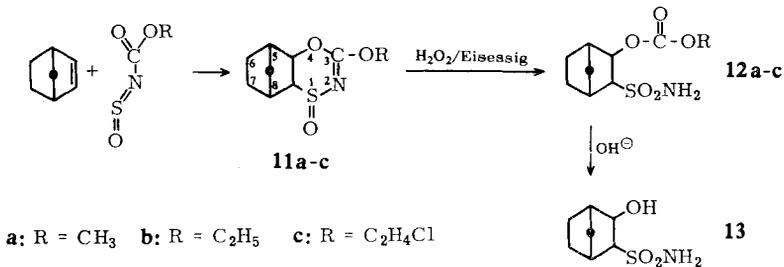
Cycloadditionen mit *N*-Sulfinyl-urethanen

Für *N*-Sulfinyl-urethane sind dipolare Grenzstrukturen formulierbar, die erwarten lassen, daß neben Additionen an die N=S=O-Gruppe auch Umsetzungen im Sinne von 1,4-Heterodienadditionen erfolgen sollten. Zur Prüfung des Verhaltens bei Cycloadditionen wurden Umsetzungen mit Norbornen, Maleinsäureanhydrid, *cis*- und *trans*-Stilben, Diphenylketen und mit verschiedenen 1,3-Dienen versucht. Während



Stilben und Maleinsäureanhydrid auch beim Erwärmen nicht reagieren, tritt mit Norbornen, Diphenylketen und einigen 1.3-Dienen schon bei Raumtemperatur exotherme Reaktion ein.

Wie aus den Elementaranalysen und Molekulargewichten ersichtlich ist, vereinigt sich Norbornen mit **3a**, **3b** und **3c** zu 1:1-Addukten.



Die Struktur **11** für die Addukte ergibt sich aus den IR-Spektren und Folgereaktionen. In den IR-Spektren (KBr) finden sich keine Absorptionen im Bereich der C=O-Banden, jedoch tritt jeweils bei 1600/cm eine starke Absorption auf, die einer C=N-Bindung zuzuordnen ist. Das demnach durch 1,4-Heterodienaddition gebildete heterocyclische Ringsystem **11** ist relativ instabil. Schon beim Umkristallisieren erfolgt eine teilweise Spaltung in Umkehrung der Bildungsreaktion. Mit Wasser wird der Ring hydrolytisch gespalten. Bei Einwirkung von H₂O₂/Eisessig bilden sich die asymmetrischen Kohlensäurealkylester des 3-Sulfamoyl-bicyclo[2.2.1]heptanol-2 (**12**). Ihre IR-Spektren (Tab. 2) weisen die für Kohlensäureester und Sulfonamide charakteristischen Banden auf. Alkalische Hydrolyse von **12** führt zu 3-Sulfamoyl-bicyclo[2.2.1]heptanol-2 (**13**). Sowohl im IR-Festkörperspektrum (KBr) wie auch im Spektrum der Lösung (CCl₄) von **13** treten bei 3250, 3350 und 3470/cm scharfe Banden auf, die den NH- und OH-Schwingungen zugeordnet werden. Die Lage der scharfen konzentrationsunabhängigen NH- und OH-Banden spricht für das Vorliegen von starken, intramolekularen Wasserstoffbrücken zwischen Sulfamoylrest und Hydroxylgruppe und damit für eine *cis*-Stellung der Substituenten.

Tab. 2. Charakteristische IR-Absorptionen (cm⁻¹) von **12a-c** (KBr)

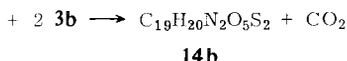
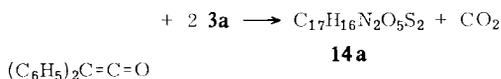
	ν_{NH}	δ_{NH}	ν_{CO}	ν_{SO_2}
12a	3300, 3400	1560	1770	1160, 1290
12b	3320, 3410	1560	1760	1160, 1290
12c	3280, 3370	1560	1745	1160, 1260 1170, 1290 } Aufspaltung

3a und **3b** reagieren auch mit Diphenylketen spontan. Die Reaktion führt in diesem Fall nicht zum 1:1-Addukt mit Thiazetidinon-Struktur, wie es für die Addition von aliphatischen und aromatischen *N*-Sulfinyl-aminen und *N*-Sulfinyl-sulfonamiden an Diphenylketen gezeigt wurde^{16,17}. Nach der Elementaranalyse und dem kryoskopisch bestimmten Molekulargewicht der Reaktionsprodukte vereinigt sich Diphe-

¹⁶) G. Kresze, A. Maschke, R. Albrecht, K. Bederke, H. P. Patzschke, H. Smalla und A. Trede, *Angew. Chem.* **74**, 135 (1962); *Angew. Chem. internat. Edit.* **1**, 89 (1962).

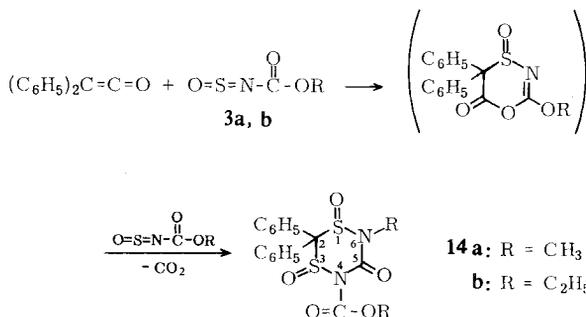
¹⁷) H. Beecken und F. Korte, *Tetrahedron [London]* **18**, 1527 (1962).

nylketen mit **3a** bzw. **3b** im Molverhältnis 1 : 2 unter Freisetzung von 1 Mol CO₂. Die Produkte weisen charakteristische Banden bei 1710 und 1740/cm im Bereich der ν_{CO}-Schwingungen auf und enthalten nach dem NMR-Spektrum zwei nichtäquivalente Alkylgruppen. Bei der Verbindung **14b** erscheinen neben den Signalen für die Phenylprotonen zwei Singulets bei τ 6.45 und 6.66, die zwei nichtäquivalenten Methylgruppen entsprechen.



Für den Verlauf der Umsetzung und die Struktur des Reaktionsproduktes stellen wir folgende Möglichkeit zur Diskussion. Es ist sehr wahrscheinlich, daß als erster Schritt, wie im Fall der Addition an Norbornen, eine 1.4-Addition an die aktivierte C=C-Bindung des Diphenylketens erfolgt. Der so entstehende Heterocyclus reagiert dann unter CO₂-Abspaltung mit einem zweiten Molekül *N*-Sulfinyl-urethan.

Um eine Übereinstimmung mit den spektroskopischen und chemischen Befunden zu erzielen, muß weiter angenommen werden, daß im Verlauf der Reaktion eine Umlagerung des Alkylrestes von O → N eintritt, so daß als Strukturvorschlag die Formel **14** resultiert.

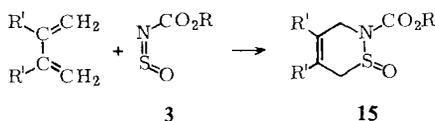


Die C=O-Schwingung bei 1740/cm entspricht einer Alkoxy-carbonylgruppe, während die C=O-Frequenz 1710/cm der Ringcarbonylgruppe zugeordnet werden kann. Auch das NMR-Spektrum läßt sich auf der Basis dieser Formel verstehen.

Nach der Hydrolyse von **14b** mit verdünnter Salzsäure kann man Äthylamin gaschromatographisch nachweisen. Bei der Oxydation von **14b** mit KMnO₄ in Acetonitril und anschließender Hydrolyse erhält man 1 Mol Benzophenon neben 1 Mol Urethan. Die Reduktion mit LiAlH₄ in Äther liefert nach der Zersetzung mit Wasser Dibenzhydryldisulfid in 71proz. Ausbeute. Aus der bei der Hydrolyse des Reduktionsansatzes entstehenden intensiven Blaufärbung kann man das intermediäre Auftreten von Thiobenzophenon vermuten, das durch H₂S-Abspaltung aus geminalem Diphenylmethandithiol hervorgehen und durch Reduktion in Dibenzhydryldisulfid übergehen kann¹⁸⁾.

¹⁸⁾ H. Staudinger und H. Freudenberger, Ber. dtsh. chem. Ges. **61**, 1576 (1928).

Mit Butadien und 2,3-disubstituierten Butadienen vereinigen sich **3a–c** zu 1:1-Addukten^{3,5,8,9,19)}, bei denen nach den IR-Spektren die Alkoxy-carbonylgruppe erhalten bleibt. Wie bei typischen Dien-Additionen ist in der Reihe der Butadien-substituenten R' eine Abstufung der Additionsneigung zu bemerken: CH₃ > H > C₆H₅ > Cl. Erwartungsgemäß tritt mit 1,4-Diphenyl-butadien-(1,3) keine Umsetzung ein. NMR-Spektren, die von **15e, g** und **j** aufgenommen wurden, bestätigen die 1,4-Dien-Addition an die S=N-Bindung, da keine Signale für Vinylprotonen vorhanden sind, die im Fall einer 1,2-Addition an das Dien auftreten müßten. Außerdem ist die Ringdoppelbindung von **15** im Raman-Spektrum nachweisbar (**15e**, $\nu_{C=C}$ 1638/cm).



Tab. 3. Cycloaddition von **3** mit 2,3-disubstituierten Butadienen

15	R'	R	Ausb. (%)	1) Sdp./Torr 2) Schmp.	15	R'	R	Ausb. (%)	1) Sdp./Torr 2) Schmp.
a	H	CH ₃	71	1) 113°/0.3 2) 42°	f	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	98	2) 104°
b	H	C ₂ H ₅	66	1) 123°/0.1	g	C ₆ H ₅	C ₂ H ₄ Cl	70	2) 125–126°
c	CH ₃	CH ₃	87	1) 148°/1.5 2) 53°	h	Cl	CH ₃	59	2) 73°
d	CH ₃	C ₂ H ₅	85	1) 147°/0.9	i	Cl	C ₂ H ₅	70	2) 93°
e	C ₆ H ₅	CH ₃	95	2) 115°	j	Cl	C ₂ H ₄ Cl	69	2) 90°

Herrn Prof. Dr. G. Drefahl danken wir sehr herzlich für die Förderung der Arbeit. Herrn Dipl.-Phys. K. Wermter vom Institut für Physikalische Chemie der Universität Jena danken wir für die Aufnahme der NMR-Spektren und Herrn Dipl.-Chem. H. Dawczynski für die Aufnahme der Raman-Spektren.

Beschreibung der Versuche

Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Die IR-Spektren wurden mit einem Gerät UR 10 des VEB Carl Zeiss Jena, die NMR-Spektren in CDCl₃ (innerer Standard TMS) mit einem Gerät ZKR 60 des VEB Carl Zeiss Jena aufgenommen.

N-Sulfinyl-carbaminsäure-methylester (**3a**): 30 g *N*-Chlor-ininokohlensäure-dimethylester (**1a**)¹¹⁾ werden innerhalb 1 Stde. in 80 ccm SOCl₂ unter Rühren und Kühlen auf 0° eingetragen. Das sich bildende Chlor wird durch trockenes Argon ständig aus der Reaktionsmischung entfernt. Nach beendeter Chlorentwicklung rührt man noch 1 Stde. bei Raumtemp. und destilliert das überschüss. SOCl₂ i. Vak. bei höchstens 30° (Badtemp.) ab. Danach wird der ölige, farblose Rückstand i. Vak. erhitzt, indem man den Destillationskolben in ein vorgeheiztes Bad (120–130°) einsetzt. **3a** destilliert in die gekühlte Vorlage und wird nach wiederholter Destillation i. Vak. als farblose Flüssigkeit erhalten. Ausb. 41%, Sdp.₁₂ 44°. Hierzu werden zweckmäßig die Rohprodukte mehrerer Ansätze gesammelt und gemeinsam fraktioniert destilliert.

C₂H₃NO₃S (121.1) Ber. C 19.83 H 2.49 N 11.57 S 26.48
Gef. C 20.27 H 2.61 N 11.25 S 26.75

¹⁹⁾ H. Heinze, Diplomarb., Univ. Jena 1966.

N-Sulfinyl-carbaminsäure-äthylester (**3b**)

a) 30 g *N*-Chlor-iminokohlensäure-diäthylester¹¹⁾ (**1b**) werden, wie für **3a** beschrieben, umgesetzt. Ausb. 50%, Sdp.₁₂ 48°.

b) 30 g **1b** werden, wie für **3a** beschrieben, in $SOCl_2$ eingetragen und anschließend 1 Stde. bei Raumtemp. gerührt. Zur weiteren Umsetzung verwendet man die von *Ried* und *Junker*¹⁵⁾ angegebene Apparatur. Das Reaktionsrohr soll dabei einen Winkel von 30 Grad mit der Horizontalen bilden. Die Temperatur der Heizflüssigkeit beträgt 145°. Ohne vorheriges Entfernen des $SOCl_2$ läßt man das Reaktionsgemisch in das Reaktionsrohr tropfen. Das $SOCl_2$ destilliert dabei ab, **3b** läuft in die Vorlage und wird anschließend destilliert. Ausb. 50%, Sdp.₁₂ 48°.

$C_3H_5NO_3S$ (135.1) Ber. C 26.66 H 3.73 N 10.37 S 23.73

Gef. C 26.86 H 3.66 N 10.36 S 23.63

Mol.-Gew. 138 (kryoskop. in Benzol)

N-Sulfinyl-carbaminsäure-[2-chlor-äthylester] (**3c**) und 2-Chlor-äthoxycarbonylisocyanat (**5**): 30 g 2-Chlorimino-1,3-dioxolan^{12, 13)} (**4**) werden, wie für **3a** beschrieben, in 80 ccm $SOCl_2$ eingetragen. Anschließend wird 1 Stde. bei Raumtemp. gerührt. Nach Entfernen des überschüss. $SOCl_2$ i. Wasserstrahlvak. wird der Kolbeninhalt i. Ölpumpenvak. mit freier Flamme auf 95–100° erhitzt (Innenthermometer). Die einsetzende stürmische Reaktion ist bald beendet, und in der mit Eis gekühlten Vorlage werden 16–18 g Destillat aufgefangen. Das Rohprodukt enthält nach gaschromatograph. Bestimmung 44% **3c**, 20% **5** und 12% 2-Chlor-*N*-sulfinyl-äthylamin (Säule: 1 m, 6 mm Durchmesser, 15% SE-30/Chromosorb W 30/60 mesh, 73 cm/Min. H_2 , 105°, t_R **3c** 7.5 Min., **5** 3.1 Min., 2-Chlor-*N*-sulfinyl-äthylamin 1.68 Min.). Zur weiteren Aufarbeitung werden zweckmäßig die Destillate mehrerer Ansätze gesammelt und i. Vak. über eine Kolonne fraktioniert. Die erste Fraktion (Sdp.₂ 40–50°) liefert bei erneuter Destillation 2 g **5**, Sdp.₂ 46°. Die zweite Fraktion (Sdp.₂ 70–80°) gibt bei erneuter Destillation **3c**. Ausb. 14%, Sdp.₂ 78°.

$C_3H_4ClNO_3S$ (169.6) Ber. C 21.25 H 2.38 Cl 20.91 N 8.26 S 18.91

Gef. C 21.17 H 2.47 Cl 21.07 N 7.95 S 18.78

Mol.-Gew. 165 (kryoskop. in Dioxan)

Hydrolyse von 3a: 2.0 g **3a** werden vorsichtig mit einigen Tropfen Wasser versetzt. Der Rückstand wird über P_2O_5 getrocknet. Man erhält 1.16 g (94%) Carbaminsäure-methylester als Kristalle vom Schmp. 49°, aus Äther Schmp. 54°.

Hydrolyse von 3b: 2.0 g **3b** ergeben analog 1.27 g (96%) Carbaminsäure-äthylester (Urethan), Schmp. 44°, aus Äther Schmp. 48°.

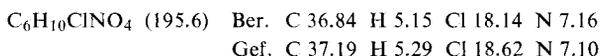
Hydrolyse von 3c: 2.6 g **3c** in 3 ccm Benzol werden unter Kühlung und Umschütteln mit 0.5 ccm Wasser versetzt. Nach Einengen i. Vak. wird der Rückstand mit Petroläther digeriert. Durch Absaugen werden 1.67 g (89%) Carbaminsäure-[2-chlor-äthylester] (**6**) isoliert, Schmp. 69–71°, aus Äther/Petroläther Schmp. 75°.

*Hydrolyse von 2b*²⁰⁾: 38 g **1b** werden bei 0° in 80 ccm $SOCl_2$ eingetragen und 1 Stde. bei Raumtemp. gerührt. Das $SOCl_2$ wird dann bei 30° abgezogen, der Rückstand (**2b**, 50 g) in 100 ccm Methylchlorid aufgenommen und mit 30.5 g ZnO versetzt. Bei –30° werden unter Rühren 9 g Wasser zugegeben, dann wird 1 Stde. bei Raumtemp. gerührt. Die Methylchloridlösung wird von den Zinksalzen abgetrennt, mit Na_2SO_4 getrocknet und eingeeengt. Man erhält 30 g Hydrolyseprodukt, das fraktioniert destilliert wird. Bei 126° gehen 7.0 g Kohlensäure-diäthylester über. Anschließend lassen sich i. Vak. (Sdp.₁₅ 92°) 7.2 g Carbaminsäure-äthylester (Urethan) abdestillieren, die in der Vorlage kristallisieren, Schmp. 48°.

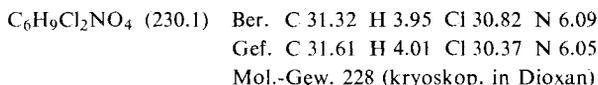
²⁰⁾ V. Hädrich, Diplomarb., Univ. Jena 1967.

Hydrolyse von 5: 4.9 g **5** werden unter Rühren in 15 ccm *Wasser* (50°) getropft. Nach dem Abkühlen wird der gebildete *Carbaminsäure-[2-chlor-äthylester]* (**6**) abgesaugt. Ausb. 3.3 g, aus Äther/Petroläther Schmp. 75°.

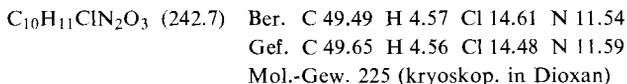
Iminodicarbonsäure-äthylester-[2-chlor-äthylester] (**9**): 3.7 g **5** tropft man unter Rühren zu 1.1 g absol. *Äthanol* in 25 ccm absol. Äther. Nach Einengen i. Vak. wird der Rückstand aus Äther/Cyclohexan umkristallisiert. Ausb. 3.6 g, Schmp. 55°.



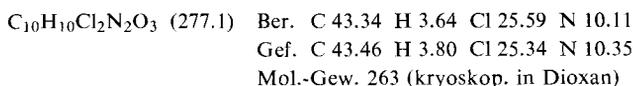
Iminodicarbonsäure-bis-[2-chlor-äthylester] (**10**): 3.7 g **5** werden unter Rühren zu einer Lösung von 2 g *Äthylenchlorhydrin* in 35 ccm absol. Äther getropft. Der kristalline Rückstand wird abgesaugt, mit Äther gewaschen und aus CHCl_3 umkristallisiert. Ausb. 3.6 g, Schmp. 102° (Lit.²¹): 202°.



ω-Phenyl-allophansäure-[2-chlor-äthylester] (**7**): 7.5 g **5** werden unter Rühren und Kühlen zu 4.6 g *Anilin* in 35 ccm absol. Äther getropft. Der entstehende Niederschlag wird abgesaugt und mit Äther gewaschen. Ausb. 8.3 g, aus absol. Äthanol Schmp. 139° (Lit.²²): 117.5°.

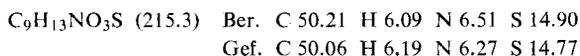


ω-[p-Chlor-phenyl]-allophansäure-[2-chlor-äthylester] (**8**): 1.5 g **5** werden unter Rühren zu einer Lösung von 1.4 g *p-Chlor-anilin* in 20 ccm absol. Äther getropft. Der entstandene Niederschlag wird abgesaugt und mit Äther gewaschen. Ausb. 2.5 g, aus absol. Äthanol Schmp. 176°.



Hydrolyse von 7: 3.0 g **7** werden in 60 ccm 2*n* *HCl* 48 Stdn. bei 100° gerührt. Die erhaltene Lösung wird 6mal mit 50 ccm Äther ausgeschüttelt und der Äther über eine Kolonne abdestilliert. Im Rückstand wird gaschromatographisch (Säule: 1 m, 6 mm Durchmesser, 11% Polyäthylenglykol 3000/Diaphorit 0.2–0.3 mm, 91 ccm/Min. H_2 , 106°, t_R 14.2 Min.) *Äthylenchlorhydrin* nachgewiesen.

3-Methoxy-4a.5.6.7.8.8a-hexahydro-5.8-methano-4.1.2-benzoxathiazin-1-oxid (**11a**): 4.7 g (50 mMol) *Norbornen* werden mit 6.05 g (50 mMol) **3a** bei 30° in 20 ccm absol. Äther 12 Stdn. gerührt. Anschließend läßt man im Eisschrank kristallisieren und saugt ab. Ausb. 7.9 g (74%), Schmp. 79–80°, aus absol. Benzol/absol. Hexan Schmp. 80–81°. IR(KBr): $\nu_{\text{C-N}}$ 1610/cm.



3-Äthoxy-4a.5.6.7.8.8a-hexahydro-5.8-methano-4.1.2-benzoxathiazin-1-oxid (**11b**): 4.7 g (50 mMol) *Norbornen* werden mit 6.75 g (50 mMol) **3b** bei 30° in 40 ccm absol. Äther 10 Stdn.

²¹) A. Ercoli, Ann. Chim. applicata **25**, 263 (1935), C. **106**, 3090 (1935 II).

²²) P. Chabrier, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **214**, 495 (1942).

gerührt. Anschließend läßt man im Eisschrank kristallisieren und saugt ab. Ausb. 9.3 g (81%), Schmp. 78–79°, aus absol. Äther Schmp. 79–81°. IR (KBr): $\nu_{C=N}$ 1600/cm.

$C_{10}H_{15}NO_3S$ (229.3) Ber. C 52.38 H 6.59 N 6.11

Gef. C 52.40 H 6.75 N 6.20 Mol.-Gew. 229 (kryoskop. in Benzol)

3-[2-Chlor-äthoxy]-4a,5,6,7,8,8a-hexahydro-5,8-methano-4,1,2-benzoxathiazin-1-oxid (11c): 6.7 g (72 mMol) *Norbornen* werden mit 12.1 g (72 mMol) **3c** bei 30° in 50 ccm absol. Äther 10 Stdn. gerührt. Nach der Kristallisation wird abgesaugt und mit absol. Äther gewaschen. Ausb. 12.7 g (67%), Schmp. 75–77°. IR (KBr): $\nu_{C=N}$ 1610/cm.

$C_{10}H_{14}ClNO_3S$ (263.7) Ber. C 45.54 H 5.35 Cl 13.45 N 5.31 S 12.16

Gef. C 45.35 H 5.40 Cl 13.26 N 5.06 S 12.12

Mol.-Gew. 256 (kryoskop. in Dioxan)

Methyl-[3-sulfamoyl-bicyclo[2.2.1]heptyl-(2)]-carbonat (12a): Zu einer Mischung von 8 ccm *Eisessig* und 8 ccm 30proz. *Wasserstoffperoxid* werden unter Rühren 5.0 g **11a** gegeben. Man rührt 4 Stdn. bei Raumtemp. weiter, saugt nach der Kristallisation im Eisschrank ab und wäscht mit Äther. Ausb. 3.2 g (55%) **12a** vom Schmp. 156–159°, aus absol. Äthanol Schmp. 164–165°.

$C_9H_{15}NO_5S$ (249.3) Ber. C 43.36 H 6.07 N 5.62 S 12.86

Gef. C 43.14 H 6.20 N 5.53 S 12.61

Äthyl-[3-sulfamoyl-bicyclo[2.2.1]heptyl-(2)]-carbonat (12b): Einer Mischung von 80 ccm *Eisessig* und 80 ccm 30proz. *Wasserstoffperoxid* werden unter Rühren 16 g **11b** hinzugefügt und 8 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Nach der Kristallisation im Eisschrank wird abgesaugt und mit Äther gewaschen. Ausb. 9.2 g (48%) **12b**, Schmp. 142–145°, aus absol. Äthanol Schmp. 146–147°.

$C_{10}H_{17}NO_5S$ (263.3) Ber. C 45.61 H 6.51 N 5.32 S 12.17

Gef. C 45.60 H 6.59 N 5.43 S 11.93

[2-Chlor-äthyl]-[3-sulfamoyl-bicyclo[2.2.1]heptyl-(2)]-carbonat (12c): Zu einer Mischung von 5 ccm *Eisessig* und 5 ccm 30proz. *Wasserstoffperoxid* werden unter Rühren 4.0 g **11c** gegeben. Dann wird 4 Stdn. bei Raumtemp. gerührt, nach der Kristallisation im Eisschrank abgesaugt und mit Äther gewaschen: 2.1 g (49%) **12c**, Schmp. 133–136°, aus absol. Äthanol Schmp. 139–140°.

$C_{10}H_{16}ClNO_5S$ (297.8) Ber. C 40.34 H 5.42 Cl 11.91 N 4.70 S 10.77

Gef. C 40.57 H 5.43 Cl 11.77 N 4.71 S 10.90

3-Sulfamoyl-bicyclo[2.2.1]heptanol-(2) (13)

a) Die Lösung von 1.0 g **12b** in 12 ccm 1 *n* *NaOH* wird nach 8 Stdn. 6 mal mit 25 ccm Essigester ausgeschüttelt, der Essigester i. Vak. abdestilliert und das Produkt aus wenig Essigester umkristallisiert. Ausb. 440 mg (60.3%), Schmp. 150°.

b) Die Lösung von 800 mg **12a** in 12 ccm 1 *n* *NaOH* wird wie unter a) aufgearbeitet. Ausb. 394 mg (62.9%), Schmp. 150°.

c) 1.3 g **12c** in 13 ccm 1 *n* *NaOH* werden wie unter a) behandelt. Ausb. 512 mg (61.4%), Schmp. 150°.

$C_7H_{13}NO_3S$ (191.3) Ber. C 43.96 H 6.85 N 7.32 S 16.76

Gef. C 44.16 H 6.87 N 7.31 S 16.51

5-Oxo-6-methyl-2,2-diphenyl-4-methoxycarbonyl-perhydro-1,3,4,6-dithiadiazin-S,S'-dioxid (14a) (?): 5.8 g (30 mMol) *Diphenylketen* werden unter Argon langsam in eine Lösung von 7.2 g (60 mMol) **3a** in 35 ccm absol. Äther getropft. Anschließend wird 8 Stdn. bei 30° gerührt. Meistens tritt bereits während der Reaktion Kristallisation ein, die durch Stehenlassen

im Eisschrank vervollständigt wird. Man saugt ab, wäscht mit absol. Äther und erhält 9.9 g (76%) **14a**, Schmp. 129–131°, aus absol. Cyclohexan/absol. Benzol Schmp. 132–133°. NMR: τ 2.8, 6.45 und 6.65.

$C_{17}H_{16}N_2O_5S_2$ (392.5) Ber. C 52.03 H 4.12 N 7.14 S 16.34
Gef. C 51.71 H 4.14 N 7.06 S 16.43
Mol.-Gew. 384 (kryoskop. in Benzol)

5-Oxo-6-äthyl-2,2-diphenyl-4-äthoxycarbonyl-perhydro-1,3,4,6-dithiadiazin-S,S'-dioxid (14b) (?): 5.8 g (30 mMol) *Diphenylketen* werden langsam in eine Lösung von 8.1 g (60 mMol) **3b** in 40 ccm absol. Äther getropft. Anschließend wird 8 Stdn. bei 30° gerührt. Es tritt meistens bereits während der Reaktion Kristallisation ein, die durch Stehenlassen im Eisschrank vervollständigt wird. Man saugt ab, wäscht mit absol. Äther und erhält 9.2 g (73%) **14b**, Schmp. 112–113°, aus absol. Cyclohexan (70°) Schmp. 114–115°. NMR: τ 2.8, m 5.8 bis 6.4, t 9.1.

$C_{19}H_{20}N_2O_5S_2$ (420.5) Ber. C 54.27 H 4.79 N 6.66 S 15.26
Gef. C 54.38 H 4.82 N 6.88 S 15.27
Mol.-Gew. 424 (kryoskop. in Benzol)

Hydrolyse von 14b: 3.0 g **14b** werden in 50 ccm 3*n* HCl 6 Stdn. unter Rückfluß gerührt. Nach dem Abkühlen wird vom Ungelösten abgesaugt. Das Filtrat läßt man an der Luft eindunsten. Der Rückstand wird in wenig Wasser aufgenommen, die Lösung mit 4 ccm Benzol versetzt und unter Kühlung krist. KOH bis zur alkalischen Reaktion hinzugefügt. In der benzolischen Schicht läßt sich *Äthylamin* gaschromatographisch nachweisen.

Oxydation von 14b: 4.2 g (10 mMol) **14b** in 50 ccm absol. Acetonitril werden unter Rühren mit $KMnO_4$ in Acetonitril bis zur bleibenden Rosafärbung versetzt. Das ausgefallene Mangandioxid wird abgesaugt, 3 mal mit 50 ccm Acetonitril digeriert, und die vereinigten Filtrate werden i. Vak. eingeengt. Der Rückstand wird mit 50 ccm wasserhaltigem Äther versetzt, nach Stehenlassen über Nacht der Äther i. Vak. entfernt, der Rückstand in Äther aufgenommen und chromatographisch über eine Säule (Kieselgel Merck, 0.2–0.5 mm) mit Äther getrennt. Die getrennten Produkte werden erneut chromatographiert. Man erhält 1.39 g (82%) *Benzophenon*, Schmp. 47–48°, und 0.66 g (88%) *Carbamidsäure-äthylester (Urethan)*, Schmp. 47°.

Reduktion von 14b: 7.4 g (17 mMol) **14b** in 300 ccm absol. Äther werden zu einer Lösung von 1.1 g $LiAlH_4$ in 50 ccm absol. Äther getropft. Anschließend wird 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Dann hydrolysiert man mit 100 ccm Wasser, wobei weiterhin unter Argon gearbeitet wird. Die dabei auftretende Blaufärbung der äther. Lösung verschwindet nach Stehenlassen über Nacht. Die Phasen werden getrennt, und die wäßr. Lösung wird 3 mal mit 150 ccm Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Ätherauszüge werden i. Vak. eingeengt, der Rückstand in 40 ccm $CHCl_3$ aufgenommen und über eine Säule (Kieselgel Merck, 0.2–0.5 mm) in Äther chromatographiert. Neben zwei nicht identifizierten Fraktionen werden 1.83 g (71%) *Dibenzhydryldisulfid*, Schmp. 152.5°, isoliert.

*2-Methoxycarbonyl-3,6-dihydro-2H-1,2-thiazin-S-oxid*¹⁹⁾ (**15a**): Man versetzt im Autoklaven 18.15 g (150 mMol) **3a** mit einem Überschuß (etwa 200 mMol) *Butadien-(1,3)* und läßt nach Abklingen der exothermen Reaktion über Nacht bei Raumtemp. stehen. Nichtumgesetztes Butadien wird abgezogen und der ölige, dunkelbraune Rückstand i. Vak. destilliert. Ausb. 18.7 g (71%), Sdp._{0.3} 113°, farblose, zähe Flüssigkeit, die langsam kristallisiert. Schmp. 42°.

$C_6H_9NO_3S$ (175.2) Ber. C 41.13 H 5.14 N 7.99 S 18.31
Gef. C 41.17 H 4.98 N 7.46 S 18.70

2-Äthoxycarbonyl-3,6-dihydro-2*H*-1,2-thiazin-*S*-oxid¹⁹⁾ (**15b**): Man versetzt im Autoklaven 20,3 g (150 mMol) **3b** mit einem Überschuß (etwa 200 mMol) *Butadien*-(1,3) und läßt über Nacht bei Raumtemp. stehen. Nichtumgesetztes Butadien wird abgezogen und der Rückstand i. Vak. destilliert. Ausb. 18,6 g (66%), Sdp._{0,1} 123°, farbloses Öl.

C₇H₁₁NO₃S (189.2) Ber. C 44.44 H 5.86 N 7.40 S 16.95
Gef. C 44.64 H 6.21 N 7.46 S 16.80

4,5-Dimethyl-2-methoxycarbonyl-3,6-dihydro-2*H*-1,2-thiazin-*S*-oxid¹⁹⁾ (**15c**): 16,4 g (200 mMol) 2,3-Dimethyl-butadien-(1,3) werden mit einer Spatelspitze Hydrochinon versetzt und in 30 ccm absol. Äther gelöst. Hierzu werden langsam 24,2 g (200 mMol) **3a** getropft. Man hält 1 Stde. am leichten Sieden. Der Äther wird i. Vak. entfernt und der Rückstand i. Vak. destilliert. Ausb. 35,4 g (87%), Sdp._{1,5} 148°. Das farblose Produkt kristallisiert im Eisschrank langsam durch und kann aus absol. Äther umkristallisiert werden. Schmp. 53°.

C₈H₁₃NO₃S (203.3) Ber. C 47.27 H 6.45 N 6.89 S 15.77
Gef. C 47.60 H 6.34 N 6.77 S 15.97

4,5-Dimethyl-2-äthoxycarbonyl-3,6-dihydro-2*H*-1,2-thiazin-*S*-oxid¹⁹⁾ (**15d**): 16,4 g (200 mMol) 2,3-Dimethyl-butadien-(1,3) werden, wie für **15c** beschrieben, mit 27 g (200 mMol) **3b** umgesetzt. Ausb. 36,8 g (85%), Sdp._{0,9} 147°, farbloses, zähes Öl.

C₉H₁₅NO₃S (217.3) Ber. C 49.75 H 6.96 N 6.45 S 14.76
Gef. C 49.89 H 7.17 N 6.76 S 14.92

4,5-Diphenyl-2-methoxycarbonyl-3,6-dihydro-2*H*-1,2-thiazin-*S*-oxid¹⁹⁾ (**15e**): 10,3 g (50 mMol) 2,3-Diphenyl-butadien-(1,3) in 15 ccm absol. Äther werden mit 6,05 g (50 mMol) **3a** unter Zusatz von etwas Hydrochinon versetzt. Man hält 5 Stdn. am leichten Sieden und saugt nach dem Abkühlen die ausgeschiedenen Kristalle ab. Ausb. 15,5 g (95%), Schmp. 115°, aus absol. Äther Schmp. 115°. NMR: τ 2,8, q 5,25 bis 5,45, s 6,0.

C₁₈H₁₇NO₃S (327.4) Ber. C 66.03 H 5.23 N 4.28 S 9.79
Gef. C 66.56 H 5.39 N 4.11 S 9.80

4,5-Diphenyl-2-äthoxycarbonyl-3,6-dihydro-2*H*-1,2-thiazin-*S*-oxid¹⁹⁾ (**15f**): 10,3 g (50 mMol) 2,3-Diphenyl-butadien-(1,3) werden, wie für **15e** beschrieben, mit 6,75 g (50 mMol) **3b** umgesetzt. Ausb. 15,8 g (98%), Schmp. 98°, aus absol. Äther Schmp. 104°.

C₁₉H₁₉NO₃S (341.4) Ber. C 66.84 H 5.61 N 4.10 S 9.39
Gef. C 66.85 H 5.54 N 3.97 S 9.53

4,5-Diphenyl-2-[2-chlor-äthoxycarbonyl]-3,6-dihydro-2*H*-1,2-thiazin-*S*-oxid (**15g**): 8,5 g (50 mMol) **3c** werden mit 10,3 g (50 mMol) 2,3-Diphenyl-butadien-(1,3) in 25 ccm absol. Äther 10 Stdn. unter Rückfluß gerührt. Nach dem Abkühlen saugt man 13,2 g (70,2%) **15g** ab. Schmp. 123–125°, aus absol. Äther Schmp. 125–126°. NMR: τ 2,8, q 5,25 bis 5,45 und q 5,9 bis 6,1.

C₁₉H₁₈ClNO₃S (375.9) Ber. C 60.71 H 4.83 Cl 9.43 N 3.73 S 8.53
Gef. C 61.06 H 5.11 Cl 9.64 N 4.07 S 8.66

4,5-Dichlor-2-methoxycarbonyl-3,6-dihydro-2*H*-1,2-thiazin-*S*-oxid (**15h**): Eine Mischung von 6,05 g (50 mMol) **3a** und 6,1 g (50 mMol) 2,3-Dichlor-butadien-(1,3) wird 15 Min. auf 110° gehalten. Das Reaktionsgemisch färbt sich dunkelbraun. Die beim Aufbewahren im Eisschrank erstarrte Masse wird mit etwas Äther verrieben und abgesaugt. Man erhält 7,2 g (59%) **15h** vom Schmp. 73°, aus absol. Äther Schmp. 73°.

C₆H₇Cl₂NO₃S (244.1) Ber. C 29.52 H 2.89 Cl 29.05 N 5.74 S 13.14
Gef. C 29.72 H 2.93 Cl 29.18 N 5.71 S 13.24

4.5-Dichlor-2-äthoxycarbonyl-3.6-dihydro-2H-1.2-thiazin-S-oxid (**15i**): 18 g (133 mMol) **3b** und 16.3 g (133 mMol) 2.3-Dichlor-butadien-(1.3) werden zusammen 20 Min. auf 100° erhitzt. Nach dem Abkühlen kristallisiert die Reaktionsmischung zu einer festen Masse. Sie wird mit 25 ccm Äther verrieben, scharf abgesaugt, und man erhält 24 g (70%) nadelförmige Kristalle vom Schmp. 90°. Aus Äther farblose Nadeln vom Schmp. 92–93°.

$C_7H_9Cl_2NO_3S$ (258.1) Ber. C 32.57 H 3.51 Cl 27.47 N 5.43 S 12.42
Gef. C 32.79 H 3.66 Cl 27.11 N 5.32 S 12.77

4.5-Dichlor-2-[2-chlor-äthoxycarbonyl]-3.6-dihydro-2H-1.2-thiazin-S-oxid (**15j**)

a) 8.5 g (50 mMol) **3c** werden mit 6.1 g (50 mMol) 2.3-Dichlor-butadien-(1.3) vermischt und 45 Min. auf 70° erwärmt. Nach dem Abkühlen wird unter Rühren mit 30 ccm absol. Äther versetzt, der erhaltene Niederschlag abgesaugt und mit wenig absol. Äther gewaschen. Ausb. 10.1 g (69%), Schmp. 88–90°, aus absol. Äther 89–91°.

b) 8.5 g (50 mMol) **3c** werden mit 6.1 g (50 mMol) 2.3-Dichlor-butadien-(1.3) in 25 ccm absol. Äther 30 Stdn. unter Rückfluß gerührt. Nach dem Abkühlen auf 0° erhält man 8.1 g (55%) **15j**, Schmp. 89–90°. NMR: τ 5.25 bis 5.45 und q 5.9 bis 6.1.

$C_7H_8Cl_3NO_3S$ (292.6) Ber. C 28.74 H 2.76 Cl 36.35 N 4.79 S 10.96
Gef. C 28.67 H 2.88 Cl 36.19 N 4.89 S 10.87

[156/68]