

Nils Henning Nilsson^a, Christian Jacobsen^a, Ole Nørgaard Sørensen^a,
Niels Kristian Haunsøe^b und Alexander Senning^a

Studien über elektronegativer substituierte Thiocarbonylverbindungen, 1

C-Sulfonyl-thioformamide und -hydrazide

Aus dem Chemischen Institut der Universität Aarhus^a und dem Chemischen Laboratorium II, H. C. Ørsted-Institut der Universität Kopenhagen^b, Dänemark

(Eingegangen am 16. März 1972)

Die Darstellung der C-Sulfonyl-thioformamide **3** und des C-Sulfonyl-thioformhydrazids **4** wird beschrieben und diskutiert. **3** und **4** wurden spektroskopisch charakterisiert, wobei bei **3** und davon abgeleiteten Amiden und Amidinen Rotationsbarrieren von C–N-Bindungen bestimmt wurden. Die Oxydation, Reduktion und Pyrolyse sowie Kondensationsreaktionen von **3** wurden untersucht.

Studies of Electron-Depleted Thiocarbonyl Compounds, 1

C-Sulfonylthioformamides and -hydrazides

The preparation of C-sulfonylthioformamides **3** and C-sulfonylthioformhydrazide **4** is described and discussed. **3** and **4** were characterized spectroscopically, and barriers to rotation around C–N-bonds in **3** and in amides and amidines derived from **3** were determined. The oxidation, reduction, and pyrolysis as well as condensation reactions of **3** were examined.

Verbindungen, die die Gruppierung **1** enthalten, haben im Laufe der Zeit mehrere Arbeitskreise interessiert, da man in derartigen Verbindungen sowohl bei der Carbonyl- als auch der Sulfonylgruppe stark modifizierte Eigenschaften erwarten kann.

Die Thiocarbonylverbindungen **2** interessierten uns einmal als neue Verbindungsklasse, zum anderen als mögliche Zwischenprodukte für die Synthese von **1**.



Unseres Wissens enthalten alle bisher beschriebenen authentischen Verbindungen **1** und **2** in der Gruppe X ein Nachbaratom mit mindestens einem freien Elektronenpaar. Bisher sind Beispiele mit X = NRR'^{1,2,3} (**1** und **2**) und X = SR⁴ (**2**) bekannt.

¹ R. J. Gaul und W. J. Fremuth, J. org. Chemistry **26**, 5103 (1961).

² A. Senning, O. N. Sørensen und C. Jacobsen, Angew. Chem. **80**, 704 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. **7**, 734 (1968).

³ T. Olijnsma, J. B. F. N. Engberts und J. Strating, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **89**, 897 (1970).

⁴ N. H. Nilsson, C. Jacobsen und A. Senning, Chem. Commun. **1971**, 314.

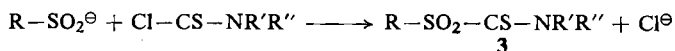
1899 berichteten *Kohler* und *MacDonald*⁵⁾ über die Darstellung des α -Keto-sulfons **1** ($X = C_6H_5$, $Y = 4-CH_3C_6H_4$) aus Benzoylchlorid und Natrium-*p*-toluolsulfinat. Dieser Befund, der dem modernen Konzept der Harten und Weichen Säuren und Basen (HSAB) zuwiderläuft, erwies sich später als falsch^{6, 7)}.

Verbindungen **2** sind durch Umsetzung von Sulfinat-Ionen mit geeigneten Thiosäurechloriden erhältlich^{2, 4)}, **1** mit $X = NRR'$ durch Oxydation der entsprechenden Thioverbindungen **2**²⁾, von Thiolcarbamaten^{1, 3)} sowie von Dithiocarbamaten¹⁾. Ein älterer Befund über eine Verbindung vom Typ **1** ($X = NHR$)⁸⁾ erwies sich ebenfalls als unzutreffend⁹⁾.

Literaturangaben über nicht isolierte Sulfonylformaldehyde $R-SO_2-CHO$ als Ozonolyseprodukt des Allylbenzylsulfons (*sic!*) ($R = C_6H_5CH_2$)¹⁰⁾ sowie als Solvolyseprodukt von Sulfonylmethylperchloraten ($R = Ar$)¹¹⁾ sind ohne präparatives Interesse. Das gleiche gilt für eine Verbindung vom Typ **1**, die ohne Beweis als Zwischenprodukt bei der Hydrolyse und Ringöffnung eines heterocyclischen Oxims formuliert wurde¹²⁾.

Darstellung der C-Sulfonyl-thioformamide **3**

Die Verbindungen **3** lassen sich mit 45–70% Ausbeute erhalten, wenn man das entsprechende Natriumsulfinat mit dem entsprechenden Thiocarbamoylchlorid umsetzt.



Ausbeutesenkende Nebenreaktionen werden vor allem durch *O*-Nucleophilie des ambidenten Sulfinat-Ions¹³⁾ (Bildung hydrolyseempfindlicher gemischter Anhydride!) und durch Hydrolyse des Thiocarbamoylchlorids verursacht.

Die Methode der Ionenpaarextraktion nach *Brändström*¹⁴⁾ (d. h. Umsetzung in homogener Chloroformphase) bot keinen Vorteil.

Die relative Hydrolysebeständigkeit der *N,N*-disubstituierten Thiocarbamoylchloride ist für die relativ hohen Ausbeuten an **3** wesentlich. So liegen z. B. die Ausbeuten für die entsprechenden Verbindungen **2** ($X = RS$, $Y = R'$) wesentlich niedriger⁴⁾, während unsere Versuche zur Darstellung von **2** ($X = RO$, $Y = R'$) erfolglos blieben.

Wegen zu geringer *S*-Nucleophilie eignen sich Natrium-hydroxymethansulfinat (Rongalit), Natrium-chlormethansulfinat und Natrium-trichlormethansulfinat nicht zur Synthese von **3**.

Versuche, *N*-monosubstituierte Verbindungen **3** ($R'' = H$) durch Addition von Sulfinsäuren an Senföle sowie *N*-unsubstituierte Verbindungen **3** ($R' = R'' = H$) durch Addition von Schwefelwasserstoff an Sulfonylcyanide darzustellen, blieben ohne Erfolg.

5) *E. Kohler* und *M. B. MacDonald*, Amer. chem. J. **22**, 219 (1899).

6) *H. T. Hookway*, J. Amer. chem. Soc. **71**, 3240 (1949).

7) *G. Bulmer*, Research **7**, S 1 (1954).

8) *M. Claasz*, Ber. dtsch. chem. Ges. **49**, 1880 (1916).

9) *C. Jacobsen* und *A. Senning*, Acta chem. scand. **23**, 692 (1969).

10) *L. Rothstein*, J. chem. Soc. [London] **1934**, 684.

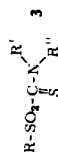
11) *A. Bruggink*, *B. Zwanenburg* und *J. B. F. N. Engberts*, Tetrahedron [London] **25**, 5655 (1969).

12) *M. Claasz*, Ber. dtsch. chem. Ges. **49**, 350 (1916).

13) *K. Schank* und *A. Weber*, Synthesis **1970**, 367.

14) *A. Brändström*, Kem. Tidskr. **82**, 32 (1970).

Tab. 1. Dargestellte C-Sulfonyl-thioformamide

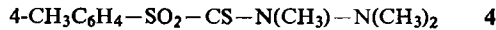


Verbindung	R	R'	R''	Ausb. %	Schmp. (umkrist. aus)	IR-Banden SO ₂ (KBr)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Ber.	Gef.	Analyse C	H	N	S
3a	CH ₃	CH ₃	CH ₃	71	54—55° (Äthanol)	1120 1295	C ₄ H ₉ NO ₂ S ₂ (167.1)	Ber. 28.74 Gef. 28.80	5.39 5.44	8.39 8.17			
3b	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	10	78—79° (Äthanol)	1140 1310	C ₉ H ₁₁ NO ₂ S ₂ (229.2)	Ber. 47.20 Gef. 47.24	4.84 4.87	27.98 27.74			
3c	Adamantyl-(1)	CH ₃	CH ₃	52	141—142° (Äthanol)	1140 1295	C ₁₃ H ₂₁ NO ₂ S ₂ (287.3)	Ber. 54.40 Gef. 54.10	7.33 7.23	22.32 22.24			
3d	Adamantyl-(1)	CH ₃	C ₆ H ₅	56	152.5—154° (Äthanol)	1145 1305	C ₁₈ H ₂₃ NO ₂ S ₂ (349.4)	Ber. 61.88 Gef. 61.95	6.64 6.77	18.34 18.07			
3e	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	58	119—120° (Äthanol)	1130 1285	C ₉ H ₁₁ NO ₂ S ₂ (229.2)	Ber. 47.20 Gef. 46.50	4.84 4.80	6.12 6.10	28.00 27.49		
3f	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	41	102.5—104° (Äthanol)	1136 1295	C ₁₁ H ₁₅ NO ₂ S ₂ (257.3)	Ber. 51.37 Gef. 50.88	5.87 5.83	24.92 25.38			
3g	C ₆ H ₅	CH ₂ —[CH ₂] ₂ —CH ₂		23	140—142° (Äthanol)	1120 1290	C ₁₁ H ₁₃ NO ₂ S ₂ (255.2)	Ber. 57.73 Gef. 57.86	4.47 4.55	4.81 4.86	21.99 21.83		
3h	C ₆ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅	46	99—100° (Äthanol)	1150 1300	C ₁₄ H ₁₃ NO ₂ S ₂ (291.3)	Ber. 59.01 Gef. 58.95	4.95 4.82	20.96 20.88			
3i	C ₆ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅ CH ₂	a)	71—72° (Äthanol)	1145 1310	C ₁₃ H ₁₅ NO ₂ S ₂ (305.3)	Ber. 58.95 Gef. 58.95	4.82				
						(Chloroform)							
3j	4-CH ₃ C ₆ H ₄	CH ₃	CH ₃	46	144—145° (Äthanol)	1130 1290	C ₁₀ H ₁₃ NO ₂ S ₂ (243.2)	Ber. 26.40 Gef. 26.40					
3k	4-CH ₃ C ₆ H ₄	CH ₂ —[CH ₂] ₂ —CH ₂		58	136—138° (Äthanol)	1120 1300	C ₁₂ H ₁₅ NO ₂ S ₂ (269.3)	Ber. 5.20 Gef. 4.90	23.82 23.81				
3l	4-CH ₃ C ₆ H ₄	CH ₂ —[CH ₂] ₃ —CH ₂		47	144—145.5° (Äthanol)	1130 1280	C ₁₃ H ₁₇ NO ₂ S ₂ (283.3)	Ber. 55.12 Gef. 55.03	6.05 6.04	4.95 4.85	22.60 22.42		
3m	4-CH ₃ C ₆ H ₄	CH ₂ CH=C(CH ₃)CH ₂ CH ₂		47	138° (Äthanol)	1125 1290	C ₁₄ H ₁₇ NO ₂ S ₂ (295.3)	Ber. 56.94 Gef. 56.73	5.80 5.79	4.74 4.52	21.70 21.89		

3n	4-CH ₃ C ₆ H ₄	CH ₂ -[CH ₂] ₄ -CH ₂	51	126—127° (Äthanol)	1120	C ₁₄ H ₁₀ NO ₂ S ₂ (297.3)	Ber. 56.60 6.50 4.71 21.60 Gef. 56.46 6.50 4.56 21.43
3o	4-CH ₃ C ₆ H ₄	CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂	38	174—175° (Äthanol)	1130	C ₁₂ H ₁₅ NO ₃ S ₂ (285.3)	Ber. 50.50 5.30 4.90 22.40 Gef. 50.39 5.32 4.81 22.31
3p	4-CH ₃ CONHC ₆ H ₄	CH ₃ CH ₃	56	166° (Zers.) (Äthanol)	1140	C ₁₁ H ₁₄ N ₂ O ₃ S ₂ (286.2)	Ber. 46.15 4.98 9.78 Gef. 46.16 4.81 9.42
3q	4-NO ₂ C ₆ H ₄	CH ₃ CH ₃	37	145—146° (Zers.) (Aceton/ Äthanol)	1140 1300	C ₉ H ₁₀ N ₂ O ₄ S ₂ (274.2)	Ber. 39.42 3.68 10.20 23.38 Gef. 39.43 3.68 10.16 23.19
3r	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	CH ₃ CH ₃	48	153—154° (Äthanol)	1135	C ₁₀ H ₁₃ NO ₃ S ₂ (259.2)	Ber. 46.33 5.02 24.70 Gef. 46.25 4.99 24.81
3s	4-ClC ₆ H ₄	CH ₃ CH ₃	55	150—151° (Aceton/ Äthanol)	1130	C ₉ H ₁₀ ClNO ₃ S ₂ (263.7)	Ber. 41.00 3.82 5.32 Gef. 41.19 3.93 5.26
3t	4-ClC ₆ H ₄	CH ₂ -[CH ₂] ₂ -CH ₂	70	137.5—138.5° (Aceton/ Äthanol)	1120 1295	C ₁₁ H ₁₂ ClNO ₂ S ₂ (289.8)	Ber. 22.15 Gef. 22.05
3u	4-ClC ₆ H ₄	CH ₂ -[CH ₂] ₃ -CH ₂		118.5—119.5° (Aceton/ Äthanol)	1140 1300	C ₁₂ H ₁₄ ClNO ₂ S ₂ (303.5)	Ber. 47.50 4.60 4.60 21.10 Gef. 47.47 4.71 4.46 20.96
3v	4-ClC ₆ H ₄	CH ₂ CH=C(CH ₃)CH ₂ CH ₂	47	126—127° (Aceton/ Äthanol)	1120 1300	C ₁₃ H ₁₄ ClNO ₂ S ₂ (315.5)	Ber. 49.57 4.47 4.45 20.33 Gef. 49.49 4.50 4.44 20.52
3w	4-ClC ₆ H ₄	CH ₂ -[CH ₂] ₄ -CH ₂	45	114—115° (Aceton/ Äthanol)	1130 1300	C ₁₃ H ₁₆ ClNO ₂ S ₂ (317.5)	Ber. 49.20 5.04 4.41 20.18 Gef. 48.90 5.05 4.27 20.26
3x	4-ClC ₆ H ₄	CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂	47	174—175° (Aceton/ Äthanol)	1135 1300	C ₁₁ H ₁₂ ClNO ₂ S ₂ (305.5)	Ber. 43.20 3.94 4.60 21.00 Gef. 43.30 4.01 4.60 20.92
3y	2.5-Cl ₂ C ₆ H ₃	CH ₃ CH ₃	21	144—145° (Aceton/ Äthanol)	1140 1300	C ₉ H ₉ Cl ₂ NO ₂ S ₂ (298.0)	Ber. 36.20 3.02 4.80 Gef. 36.27 3.09 4.57
3z	Thienyl-(2)-	CH ₃ CH ₃	60	108—109° (Äthanol)	1130 1295	C ₇ H ₉ NO ₂ S ₃ (235.2)	Ber. 35.79 3.83 40.80 Gef. 35.77 3.93 40.59

a) Langsam kristallisierendes Öl. Ausbeute nicht bestimmt.

Das Hydrazid **4** wurde analog **3** dargestellt.



Massenspektrum von **3e**

3e wurde massenspektrometrisch untersucht (Tab. 2). Das bequem zu beobachtende Molekül-Ion zerfällt in recht übersichtlicher Weise. Interessant ist die leichte Beweglichkeit der Sauerstoffatome in **3e**, die nacheinander abgespalten werden (m/e 229 \rightarrow 213 \rightarrow 197).

Tab. 2. Massenspektrum von **3e**

m/e	Ion	m/e	Ion
229	$[\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{-CS-N(CH}_3\text{)}_2]^{\ddagger}$	125	$[\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}^{\oplus}]$
213	$[\text{C}_6\text{H}_5\text{SO-CS-N(CH}_3\text{)}_2]^{\ddagger}$	121	$[\text{C}_6\text{H}_5\text{CS}^{\oplus}]$
197	$[\text{C}_6\text{H}_5\text{S-CS-N(CH}_3\text{)}_2]^{\ddagger}$	110	$[\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}]^{\ddagger}$
165	$[\text{C}_6\text{H}_5\text{-CS-N(CH}_3\text{)}_2]^{\ddagger}$	109	$[\text{C}_6\text{H}_5\text{S}^{\oplus}]$
150	$[\text{C}_6\text{H}_5\text{-C} \begin{array}{c} \text{=N}^{\oplus} \\ \text{S} \end{array} \text{-CH}_3]$	88	$[(\text{CH}_3)_2\text{N}^{\oplus}=\text{C}=\text{S}]$
141	$[\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2^{\oplus}]$	77	$[\text{C}_6\text{H}_5^{\oplus}]$
126	$[\text{C}_6\text{H}_5\text{SOH}]^{\ddagger}$	73	$[\text{CH}_3\text{NCS}]^{\ddagger}$

UV-Spektrum von **3a**

Stellvertretend für die Verbindungsgruppe **3** wurde das UV-Spektrum von **3a** in Äthanol und Cyclohexan vermessen (Tab. 3). Die Zuordnung der Übergänge wurde nach den für Thiocarbonylverbindungen üblichen Methoden¹⁵⁻¹⁷ durchgeführt. Das Spektrum ähnelt sehr dem von *N,N*-Dimethyl-*O*-äthyl-thionoxamat, $(\text{CH}_3)_2\text{N-CS-CO-OC}_2\text{H}_5$ ¹⁷, und damit liegt es nahe anzunehmen, daß die Methansulfonylgruppe und die Äthoxycarbonylgruppe die Thiocarbonylgruppe sterisch und elektronisch etwa gleich beeinflussen. Mit diesen Befunden ist zugleich die prinzipiell mögliche dimere 1.3-Dithietanstruktur für **3** ausgeschlossen.

Tab. 3. UV-Spektrum von **3a**

$\pi \rightarrow \pi^*$		$\log \epsilon$	$n \rightarrow \pi^*$		$\log \epsilon$
λ_{max} (nm)			λ_{max} (nm)		
Äthanol	Cyclohexan		Äthanol	Cyclohexan	
286	284	4.04	376	382	<2

IR-Spektren von **3a-z**, **4** und **9**

Die Verbindungen **3a-z**, **4** und **9** zeigen jeweils die beiden typischen Sulfonylbanden¹⁸ im Bereich 1120–1150 und 1280–1310/cm. Dieser Befund schließt unter anderem die isomere gemischte Anhydridstruktur **5** aus. Die Banden der Thiocarbonylgruppen ließen sich nicht eindeutig identifizieren, vgl. dazu¹⁹.



¹⁵ M. Kasha, Discuss. Faraday Soc. **9**, 14 (1950).

¹⁶ M. J. Janssen, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **70**, 451 (1951).

¹⁷ B. Persson und J. Sandström, Acta chem. scand. **18**, 1059 (1964).

¹⁸ H. H. Szmant in A. Senning (Herausgeber), Sulfur in Organic and Inorganic Chemistry, Vol. 1, S. 107, Marcel Dekker, Inc., New York 1971.

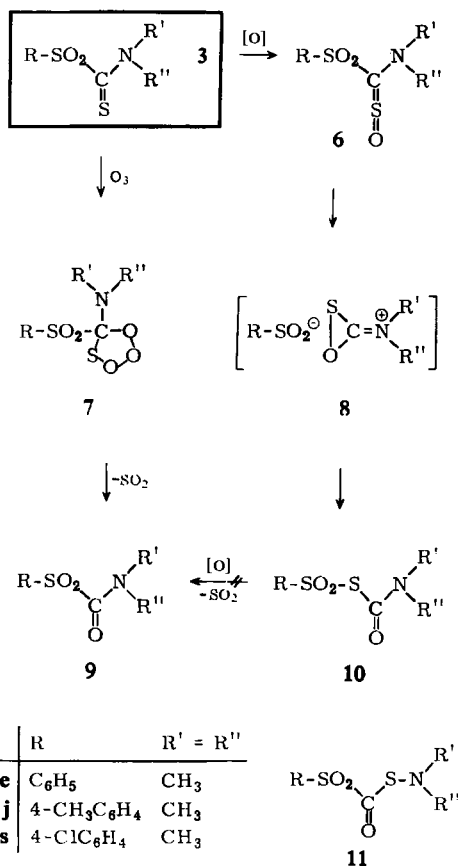
¹⁹ L. J. Bellamy, Advances in Infrared Group Frequencies, Methuen & Co., Ltd., London 1968.

NMR-Spektren von 3

Die NMR-Spektren der C-Sulfonyl-thioformamide **3** sind vor allem dadurch charakterisiert, daß bereits bei Raumtemperatur kernmagnetische Nichtäquivalenz der Gruppen R' und R'' zu beobachten ist, und zwar auf Grund behinderter Rotation um die Thioamid-C—N-Bindung²⁰⁾, vgl. weiter unten.

Oxydation von 3

Wie bereits mitgeteilt, verläuft die Oxydation von **3** mit Ozon im wesentlichen unter Bildung der entsprechenden C-Sulfonyl-formamide **9**²⁾. Im weiteren Verlauf unserer Untersuchungen erwies sich die Oxydation von **3** mit Ozon als ein Spezialfall: mit anderen Oxydationsmitteln wie organischen Persäuren, Wasserstoffperoxid und Natriummetaperjodat entsteht ausschließlich das umgelagerte Oxydationsprodukt **10**²¹⁾.



²⁰⁾ H. Kessler, *Angew. Chem.* **82**, 237 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* **9**, 219 (1970); E. Schaumann, Dissertation, Univ. Hamburg 1970.

²¹⁾ N. H. Nilsson und A. Senning, *Angew. Chem.* **84**, 293 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* **11**, 295 (1972).

Der Bildung von **10** aus **3** analoge Oxydations-Umlagerungs-Reaktionen von Thiocarbonylverbindungen sind (allerdings ohne Diskussion der Reaktionsmechanismen) bereits beschrieben worden, und zwar bei Thiurammonosulfiden^{22, 23}.

Die Sonderstellung des Ozons unter den Oxydationsmitteln läßt sich zwanglos durch eine 1.3-dipolare Addition des Ozons an die C=S-Bindung zum Addukt **7** und dessen Zerfall in **9** und Schwefeldioxid erklären.

Für die anderen Fälle nehmen wir an, daß ein instabiles S-Oxid **6** gebildet wird, das über das Ionenpaar **8** nach Art einer Retro-Mannich-Kondensation **10** liefert.

Diese letztere Reaktion tritt als Nebenreaktion auch bei der Ozonisierung von **3** auf (siehe Versuchsteil).

In Tab. 4 sind die Ausbeuten an **10j** bei der Oxydation von **3j** unter verschiedenen Versuchsbedingungen angegeben.

Tab. 4. Oxydation von **3j** zu 4-CH₃C₆H₄-SO₂-S-CO-N(CH₃)₂ (**10j**)

Oxydationsmittel (Lösungsmittel)	Temperatur	Ausb. (%)
NaJO ₄ (CH ₃ CO ₂ H)	35°	32
H ₂ O ₂ (CH ₃ CO ₂ H)	60°	34
NO ₂ /N ₂ O ₄ (CH ₃ CO ₂ H)	100°	0
<i>m</i> -Chlor-perbenzoesäure (CHCl ₃)	38°	26
O ₃ /O ₂ (CHCl ₃)	10°	4

Unterhalb der in Tab. 4 genannten Temperaturen, abgesehen vom letzten Beispiel, verläuft die Oxydation äußerst langsam. Daraus geht hervor, daß die Thiongruppe in **3** schwerer oxydierbar ist als die Thiongruppen von z. B. Thioketonen und Thionestern, die zum Teil autoxydieren, und auch als die von aliphatischen und aromatischen Thioamiden, die sich schon bei wesentlich tieferen Temperaturen oxydieren lassen. Die postulierte Labilität des hypothetischen S-Oxids **6** ist in Übereinstimmung mit Erfahrungen, nach denen stabile Thioamid-S-oxide fast immer Wasserstoffbrücken zu benachbarten R-NH-Gruppen bilden²⁴. In **6** sind solche Wasserstoffbrücken nicht möglich.

Für **10** war ein Strukturbeweis notwendig, unter anderem um die alternative Struktur **11** auszuschließen. Die Synthese von **10j** aus *p*-Toluolthiosulfonsäure (als Piperidiniumsalz) und Dimethylcarbamoylchlorid gelang nicht. Der Strukturbeweis für **10j** fußt vor allem auf der NMR-spektroskopisch nachweisbaren Rotationsbarriere der Amid-C-N-Bindung ($\Delta G^\ddagger = 15.6$ kcal/Mol, die entsprechende Barriere für Rotation um die S-N-Bindung des Sulfenamids **11** würde nach unseren Erfahrungen mit Sulfenamiden²⁵ wesentlich tiefer liegen) und der Spaltung mit Chlor (in CCl₄ bei 25°), nach der sich Dimethylcarbamoylchlorid und *p*-Toluolsulfonylchlorid quantitativ nachweisen lassen.

²²) E. C. Cregg jr., J. Amer. chem. Soc. **74**, 3691 (1952).

²³) R. T. Vanderbilt Co., Inc. (Erf. L. A. Brooks und R. T. O'Shaughnessy) Franz. Pat. 1 381 692 (1964), C. A. **62**, 9024 (1965).

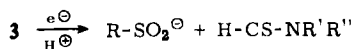
²⁴) W. Walter und K. Wohlers, Liebigs Ann. Chem. **752**, 115 (1971).

²⁵) H. J. Jakobsen, A. Senning und S. Kaae, Acta chem. scand. **25**, 3031 (1971).

Es war noch zu prüfen, wieweit **10** als Zwischenprodukt bei der Bildung von **9** eine Rolle spielen kann. Diesbezügliche Versuche ergaben, daß **10** z. B. in siedendem Chloroform gegen Ozon beständig ist, d. h. daß **9** auf einem von **10** unabhängigen Wege entsteht.

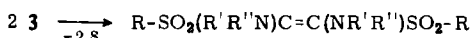
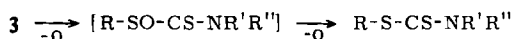
Reduktion von **3**

Die elektrolytische Reduktion von **3** führt zu der entsprechenden Sulfinsäure und dem entsprechenden Thioformamid. Diese Reduktion ist ein Spezialfall der mit



3 durchführbaren Thioacylierung von Nucleophilen, über die wir demnächst ausführlich berichten werden.

Bei der Reaktion von **3** mit dreiwertigen Phosphorverbindungen könnte man prinzipiell sowohl Desoxygenierung als auch Entschwefelung erwarten. Bisher haben wir nur den ersten Reaktionstyp beobachten können, und zwar bei der Reduktion

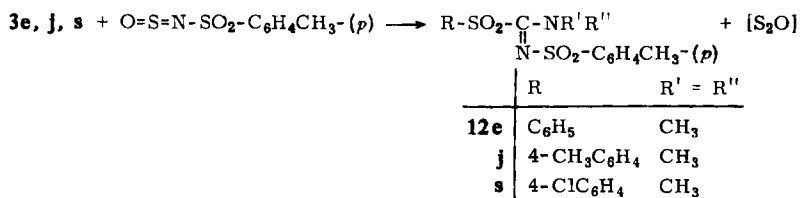


von **3j** zum entsprechenden Dithiocarbamidsäureester mit Triphenylphosphin in siedendem Xylol. Eine systematische Untersuchung der Reaktionen von **3** und verwandten Verbindungen mit dreiwertigen Phosphorverbindungen ist im Gange und wird Gegenstand einer späteren Veröffentlichung sein.

Reaktion von **3** mit *N*-Sulfinyl-sulfonamiden

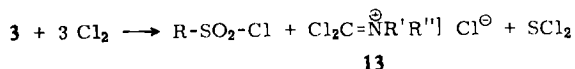
Die Thiongruppe in **3** geht mit *N*-Sulfinyl-sulfonamiden eine Quasi-Wittig-Reaktion ein, und man erhält die *C,N*-Disulfonyl-formamidine **12**.

Bei **12** ($\text{R}' = \text{R}'' = \text{CH}_3$) fällt auf, daß die *N*-Methylgruppen wider Erwarten bei Raumtemperatur kernmagnetisch äquivalent sind.



Chlorierung von **3**

In siedendem Tetrachlorkohlenstoff läßt sich **3** mit Chlor nach folgendem Schema spalten:



Die hierbei entstehenden Phosgenimoniumsalze **13** sind bekannt²⁶⁾.

²⁶⁾ H. G. Viehe und Z. Janousek, Angew. Chem. **83**, 614 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. **10**, 573 (1971).

Pyrolyse von 3 und 9

Pyrolysiert man **3e** bzw. **9e** bei 165–200° und destilliert anschließend, so erhält man in beiden Fällen zwei Hauptfraktionen; die niedriger siedende besteht aus Tetramethylharnstoff und die höher siedende aus Diphenyldisulfid.

Zur vollständigen Erfassung der Pyrolyseprodukte wurden die Pyrolysate auch noch mit Hilfe der präparativen Dünnschichtchromatographie sowie gaschromatographisch aufgetrennt und die Komponenten identifiziert. Außerdem wurden die Pyrolysen noch in Heliumatmosphäre in einem geschlossenen System mit einem Gaschromatographen mit angeschlossenem Massenspektrometer durchgeführt. Folgende Pyrolyseprodukte wurden gefunden:

- Aus **3a**: $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CS}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CO}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$,
 $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CO}-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_3$, $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CS}-\text{S}-\text{CH}_3$,
 $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CO}-\text{S}-\text{CH}_3$, $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{SO}_2-\text{CH}_3$, $\text{H}_3\text{C}-\text{SO}_2-\text{S}-\text{CH}_3$,
 $\text{H}_3\text{C}-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_3$, SO_2 , COS .
- Aus **3e**: $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CS}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CO}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$,
 $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CS}-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_5$, $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CO}-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_5$,
 $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{S}-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_5$, SO_2 , COS .
- Aus **9e**: $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CO}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CO}-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_5$,
 $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{S}-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_5$, CO_2 .

Die mengenmäßig wichtigsten Pyrolyseprodukte sind jeweils das entsprechende Disulfid und der entsprechende Harnstoff. Die Bildung dieser Produkte bei **3a** und **e** deutet auf eine intra- bzw. intermolekulare Redoxreaktion zwischen der Sulfonyl- und der Thiongruppe. Der Harnstoff entsteht mit Sicherheit nicht über den Thioharnstoff, da dieser thermisch sehr beständig ist, und da der Harnstoff auch bei sorgfältigem Ausschluß von Luftsauerstoff entsteht. Bei der Pyrolyse von **3e** scheiden auch Tetramethyloxamid und *N,N*-Dimethyl-thiocarbamidsäure-*S*-phenylester (der letztere findet sich, wie oben angegeben, im Pyrolysat) als Vorläufer des Tetramethylharnstoffs aus, da sich beide Verbindungen in einem Kontrollversuch unter den Pyrolysebedingungen als stabil erwiesen. Die leichte Reduzierbarkeit der Sulfonylgruppe in **3** zeigt sich auch in der Reaktion mit tertiären Phosphinen (siehe oben).

Beim Vergleich der Pyrolyse von **3a** mit der von **3e** fällt im ersten Falle die Anwesenheit von Methanthiosulfonsäure-*S*-methylester und die Abwesenheit von Dimethylsulfid, im zweiten Falle die Abwesenheit von Benzolthiosulfonsäure-*S*-phenylester und die Anwesenheit von Diphenylsulfid auf. Das deutet darauf hin, daß das Diphenylsulfid durch Schwefeldioxid-Abspaltung aus Benzolthiosulfonsäure-*S*-phenylester entstanden ist, was mit der bekannten Thermolabilität dieses Thiolsulfonats bzw. Thermostabilität des Methanthiosulfonsäure-*S*-methylesters übereinstimmt.

Temperaturabhängigkeit der NMR-Spektren von 3, 9, 10 und 12

Die Gruppen R' und R'' der Verbindungen **3**, **9**, **10** und **12** sind (zum Teil erst unterhalb Raumtemperatur) kernmagnetisch nicht äquivalent. Dies ist die Folge einer energetischen Barriere für die Rotation um die sp^2 -Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung. In Tab. 5 sind die entsprechenden Meßdaten für die repräsentativen Verbindungen **3a**, **e**, **9s**, **10j** und **12e** und die daraus berechneten Aktivierungsenergien

für die Rotationen wiedergegeben. Die in der Tabelle angegebene Unsicherheit der ΔG^\ddagger -Werte nimmt nur auf die Fehlerbreite der Temperaturmessungen Rücksicht. Der systematische Fehler liegt bei 0.3–0.5 kcal/Mol²⁷⁾.

Tab. 5. NMR-Parameter von **3**, **9**, **10** und **12** ($R' = R'' = \text{CH}_3$) (gemessen bei 60 MHz)

Verbindung	Lösungsmittel	Konz. (Molenbruch)	ν_A (Hz)	ν_B (Hz)	Koaleszenztemp. T_c (°K)	ΔG^\ddagger (kcal/Mol)
3e	ODC ^{a)}	0.200	212.4	184.2	360 ± 2	18.2 ± 0.1
3e	ODC	0.111	210.8	182.4	359 ± 2	18.2 ± 0.1
3a	ODC	0.333	208.0	189.4	373 ± 2	19.2 ± 0.1
9s	ODC	0.200	193.4	163.8	360 ± 2	18.2 ± 0.1
10j	CDCl ₃	0.082	178.0	174.8	287 ± 2	15.6 ± 0.1
12e	CDCl ₃	0.043	222.6	218.0	231 ± 2	12.3 ± 0.1

a) *o*-Dichlorbenzol.

Die bei derartigen Rotationsbarrieren zu erwartenden Effekte lassen sich etwa wie folgt zusammenfassen:

1. Thioamide haben prinzipiell höhere Rotationsbarrieren als Amide^{27,28)}.
2. Sperrige Gruppen R in **3** bzw. **9** senken die Rotationsbarriere²⁷⁾.
3. Elektronenanziehende Gruppen R in **3** bzw. **9** erhöhen die Rotationsbarriere²⁷⁾.

Dominiert der unter 2. genannte sterische Effekt, so ist zu erwarten, daß sich der Unterschied zwischen Thioamiden und Amidinen vermindert²⁸⁾, und daß sich die unter 3. genannten elektronischen Effekte nur bedingt geltend machen können.

Nach den Werten unserer Tabelle werden die Verhältnisse offenbar von der sterisch anspruchsvollen Sulfonylgruppe in einer Weise beeinflusst, daß der elektronenanziehende Charakter der Sulfonylgruppe wenig ins Gewicht fällt (davon kann man sich auch anhand von Molekülmodellen überzeugen). Vergleicht man die Aktivierungsenergien bei **3a**, **e** und **9s**, so sieht man, daß **3e** und **9s** die gleiche Barrierenhöhe haben, während die Aktivierungsenergie bei **3a** mit der etwas kleineren Methansulfonylgruppe 1 kcal/Mol höher liegt. In Abwesenheit dieser sterischen Effekte hätte man bei **3** etwa dieselben Barrieren erwarten sollen wie beim *N,N*-Dimethylcyanthioformamid (23.4 kcal/Mol²⁹⁾), das heißt also, daß der sterische Effekt einer Arylsulfonylgruppe in **3** die Barriere um etwa 5 kcal/Mol erniedrigt.

Die bei **10j** gemessene Barriere von 15.6 kcal/Mol entspricht etwa der von *N,N*-Dimethyl-carbamidsäure-methylester (14.8 kcal/Mol³⁰⁾).

Bei der Diskussion der Rotationsbarriere des Amidins **12e** interessiert einmal der Vergleich mit z. B. *N,N*-Dimethyl-*N'*-aryl-formamidinen (ΔG^\ddagger ca. 14 kcal/Mol³¹⁾), zum anderen der Vergleich mit den Thioamiden **3**. Betrachtet man die Rotationsbarrieren der folgenden drei Verbindungen, so stellt man fest, daß eine *N*-Sulfonyliminogruppe die C–N-Rotation (in Abwesenheit sterischer Effekte) etwa im gleichen

²⁷⁾ W. Walter und E. Schaumann, Chem. Ber. **104**, 3361 (1971), und dort zitierte Literatur.

²⁸⁾ W. Walter, E. Schaumann und H. Poulsen, Liebigs Ann. Chem. **727**, 61 (1969); W. Walter, E. Schaumann und J. Voss, Org. Magn. Resonance **3**, 733 (1971).

²⁹⁾ J. Sandström, J. phys. Chem. **71**, 2318 (1967).

³⁰⁾ A. E. Lemire und J. C. Thompson, Canad. J. Chem. **48**, 824 (1970).

³¹⁾ D. J. Bertelli und J. F. Gerig, Tetrahedron Letters [London] **1967**, 2481.

1. Sulfinate

Natrium-adamantansulfinat-(1) wurde nach *Stetter*³³⁾ erhalten. Die übrigen Sulfinate wurden aus den entsprechenden Sulfonylchloriden durch eine Modifikation der bekannten Sulfit-reduktion³⁴⁻³⁶⁾ erhalten.

Allgemeine Vorschrift: Zu einer kräftig gerührten Aufschlämmung von 2 Mol technischem wasserfreiem *Natriumsulfid* in 800 ccm Wasser gibt man im Laufe von 60–90 Min. 1 Mol *Sulfonylchlorid* in kleinen Portionen (je 2–5 g). Wird die erste Portion Sulfonylchlorid nicht sofort reduziert (am Absinken des pH zu erkennen), so erhöht man die Temperatur, bis die Reduktion eintritt. Danach setzt man abwechselnd Sulfonylchlorid und 50proz. *Natriumhydroxid*-Lösung derart zu, daß ein pH-Wert von 8–9 eingehalten wird und die Reaktionswärme die in Tab. 6 angegebene Temperatur aufrechterhält. Wenn das gesamte Sulfonylchlorid verbraucht ist, wird noch 30 Min. weitergerührt, dann i. Vak. zur Trockne gebracht und mit 1–1.5 l absol. Äthanol bei 60–70° ausgezogen. Die durch Eindampfen dieses Auszugs gewonnenen *Salze* lassen sich ohne weitere Reinigung zur Darstellung von 3 verwenden.

Tab. 6. Dargestellte Sulfinatdihydrate, $\text{RSO}_2\text{Na} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

R	Reaktions-temp.	% Ausbeute	Literatur
CH ₃	45–55°	57	a)
Thienyl-(2)-	60–65°	74	b)
2.5-Cl ₂ C ₆ H ₃	20–40°	64	c)
4-CH ₃ CONHC ₆ H ₄	20–40°	82	d)
4-CH ₃ OC ₆ H ₄	50–70°	87	e)
4-NO ₂ C ₆ H ₄	50–70°	28	f)

a) *M. Bazlen*, Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 1479 (1927); *F. Wudl*, D. A. Lightner und *D. J. Cram*, J. Amer. chem. Soc. 89, 4099 (1967).

b) *J. Cymerman* und *J. L. Lowe*, J. chem. Soc. [London] 1949, 1666.

c) *D. T. Gibson* und *S. Smiles*, J. chem. Soc. [London] 125, 176 (1924).

d) *S. Smiles* und *C. M. Bere*, Org. Syntheses, Bd. I, S. 7.

e) *S. Krishna* und *H. Singh*, J. Amer. chem. Soc. 50, 792 (1928).

f) Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. IX, S. 307, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1955.

2. *Thiocarbamoylchloride*: Nur das *N,N*-Dimethyl-thiocarbamoylchlorid war käuflich. Die übrigen wurden nach Literaturmethoden dargestellt (Tab. 7).

Die folgenden drei noch nicht bekannten Thiocarbamoylchloride wurden aus den entsprechenden *Aminen* in Methylenechlorid mit *Triäthylamin* und *Thiophosgen* erhalten³⁷⁾:

R'	R'R''NCSCI	R''	Ausb. %	Eigenschaften
	CH ₂ –[CH ₂] ₄ –CH ₂		65	nicht destillierbares Öl
	CH ₂ CH=C(CH ₃)CH ₂ CH ₂		55	nicht destillierbares Öl
	CH ₃	C ₆ H ₅ CH ₂	59	Schmp. 51–52° (aus Petroläther) C ₉ H ₁₀ CINS (199.7) Ber. N 7.01 S 16.05 Gef. N 6.96 S 16.05

33) *H. Stetter*, *M. Krause* und *W.-D. Last*, Angew. Chem. 80, 970 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 894 (1968).

34) *W. E. Truce* und *A. M. Murphy*, Chem. Reviews 48, 69 (1951).

35) Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. IX, S. 306, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1955.

36) Org. Syntheses, Bd. I, S. 7.

37) *O. Billeter*, Ber. dtsch. chem. Ges. 20, 1629 (1887).

Tab. 7. Nach der Lit. dargestellte Thiocarbamoylchloride R'R''NCSCI

R'	R''	Literatur
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	R. H. Goshorn, W. W. Lewis jr., E. Jaul und E. J. Ritter, Org. Syntheses, Bd. IV, S. 307.
	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂	W. Ried, H. Hillenbrand und G. Oertel, Liebigs Ann. Chem. 590 , 123 (1954)
	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ } CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ }	U. Hasserodt, Chem. Ber. 101 , 113 (1968). Das von uns erhaltene Produkt mit R', R'' = —[CH ₂] ₅ — wurde ungereinigt weiter umgesetzt. Es war sicher mit der von Hasserodt beschriebenen Verbindung (Sdp. _{0.4} 92—94°, n _D ²⁰ 1.5937) identisch und nicht mit dem Produkt (Schmp. 233°) von Ried (vorstehendes Zitat).
CH ₃	C ₆ H ₅	O. Billetter, Ber. dtsh. chem. Ges. 20 , 1629 (1887); J. v. Braun und F. Stechele, ebenda 36 , 2274 (1903).

3. *N.N'.N'-Trimethyl-thiocarbazolchlorid*: 16.00 g (0.22 Mol) *Trimethylhydrazin*³⁸⁾ wurden zusammen mit 16.95 g (0.22 Mol) *Triäthylamin* in 150 ccm Methylchlorid unter Rühren bei —10 bis —30° im Laufe von 2 Stdn. zu einer Lösung von 24.80 g (0.22 Mol) *Thiophosgen* in 400 ccm Methylchlorid getropft. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. abgezogen und der Rückstand mit warmem Petroläther dirigiert. Aus dem Auszug erhielt man nach Umkristallisieren aus Petroläther 18.5 g (60%) *N.N'.N'-Trimethyl-thiocarbazolchlorid*, Schmp. 64—65°.

C₄H₉ClN₂S (152.6) Ber. C 31.54 H 5.94 N 18.35 S 21.05
Gef. C 31.74 H 6.03 N 18.35 S 21.60

C-Sulfonyl-thioformamide 3 (Tab. 1)

Arbeitsvorschrift: 0.15 Mol *Thiocarbamoylchlorid*, 0.15 Mol *Natriumsulfat*, 200 ccm Benzol*) und 200 ccm Wasser werden 3 Stdn. kräftig gerührt. Dabei wird auf einer Temp. von 50—60° gehalten [mit Ausnahme von **3a** (40°), **3b** (30°) und **3q** (40°)]. Danach wird die wäbr. Phase abgetrennt und verworfen. Die Benzolphase, über CaCl₂ getrocknet, liefert beim Einengen rohes **3**, das entweder aus Äthanol umkristallisiert oder aus konz. Acetonlösung mit eiskaltem Äthanol oder Methanol ausgefällt wird.

N.N'.N'-Trimethyl-C-p-toluolsulfonyl-thioformhydrazid (4): 2.00 g (0.0123 Mol) *N.N'.N'-Trimethyl-thiocarbazolchlorid*, 2.64 g (0.0123 Mol) *Natrium-p-toluolsulfatdihydrat*, 25 ccm Wasser und 50 ccm Benzol wurden bei 35—40° 3 Stdn. kräftig gerührt. Aus der Benzolphase erhielt man nach Trocknen über CaCl₂ 3.05 g (88%) rohes **4**, aus Äthanol Schmp. 174—175°.

IR (KBr): 1143, 1304/cm (SO₂).

C₁₁H₁₆N₂O₂S₂ (272.2) Ber. C 48.52 H 5.92 N 10.29 S 23.48
Gef. C 48.57 H 5.79 N 10.14 S 23.43

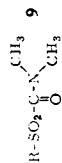
Oxydation von 3

a) *Mit O₃/O₂*: In die Lösung von 0.03 Mol **3** in 200 ccm Chloroform leitete man bei 10° bis zum Verschwinden der gelben Farbe das O₃/O₂-Gemisch aus einem Ozongenerator ein. Man zog das Chloroform i. Vak. ab und behandelte den zähflüssigen Rückstand mit wenig Äthanol. Das Rohprodukt kristallisierte aus und wurde vorsichtig aus lauwarmem Äthanol umkristallisiert (Tab. 8).

*) Der Benzolzusatz dient zur Vergrößerung der Grenzfläche zwischen den heterogenen Phasen. Ohne Benzolzusatz fällt die Ausbeute um etwa 20%. In homogener Phase (etwa in absol. Äthanol) sind die Ausbeuten ebenfalls niedriger, vermutlich wegen der stärker in den Vordergrund tretenden Solvolyse des Thiocarbamoylchlorids.

³⁸⁾ J. B. Class, J. Amer. chem. Soc. **75**, 2937 (1953).

Tab. 8. Dargestellte C-Sulfonyl-formamide



Verbindung	R	Ausb. %	Schmp. (aus Äthanol)	IR-Banden (cm ⁻¹) (KBr) SO ₂ C=O	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse C H N S
9e	C ₆ H ₅	36	102–103°	1140 1287	C ₉ H ₁₁ NO ₃ S (213.3)	Ber. 50.70 5.20 6.58 Gef. 50.45 5.33 6.58
9j	4-CH ₃ C ₆ H ₄	37	79–80°	1143 1296	C ₁₀ H ₁₃ NO ₃ S (227.3)	Ber. 52.85 5.77 6.17 14.11 Gef. 52.82 5.87 6.03 14.06
9s	4-ClC ₆ H ₄	46	104–105°	1143 1290	C ₉ H ₁₀ ClNO ₃ S (247.7)	Ber. 43.64 4.07 12.94 Gef. 43.60 4.06 13.00

Tab. 9. Dargestellte C,N-Disulfonyl-formamide



Verbindung	R	Ausb. % ^{a)}	Schmp. (aus Äthanol)	IR-Banden (cm ⁻¹) (KBr) SO ₂ C=N	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse C H N S
12e	C ₆ H ₅	45	134–135°	1135 1265 1297	C ₁₆ H ₁₈ N ₂ O ₄ S ₂ (366.4)	Ber. 17.48 Gef. 17.52
12j	4-CH ₃ C ₆ H ₄	55	178–179°	1140 1290 1300	C ₁₇ H ₂₀ N ₂ O ₄ S ₂ (380.5)	Ber. 53.70 5.27 16.86 Gef. 53.55 5.29 16.79
12s	4-ClC ₆ H ₄	50	146–148°	1143 1287 1310	C ₁₆ H ₁₇ ClN ₂ O ₄ S ₂ (400.9)	Ber. 47.96 4.27 6.99 Gef. 46.80 4.15 6.83

a) Nach einmaligem Umkristallisieren.

Nach der Ozonolyse von **3j** konnte man dünnschichtchromatographisch auf präparativen Kieselgelplatten (Laufmittel: Äther/Petroläther 1:1) neben **9j** auch 4% **10j** isolieren, sowie eine geringe Menge *p*-Toluolthiosulfonsäure-*S*-*p*-tolylester. An der Basislinie ($R_F = 0$) fand sich ein wasserlösliches Öl [IR: 1680/cm (CO), NMR (CDCl₃): breite Signale bei $\delta = 0.6$ –2.6 und 6.4–7.7], das nicht weiter untersucht wurde.

b) Mit *m*-Chlor-perbenzoesäure (MCPA): Zu 7.29 g (0.03 Mol) **3j** in 150 ccm Chloroform wurden bei 38° im Laufe 1 Stde. unter Rühren 6.1 g (0.03 Mol) 85proz. MCPA in 50 ccm Äther getropft. Da nach 1 Stde. Rückflußkochen noch immer unumgesetztes **3j** vorhanden war, wurde mehr MCPA (ca. 1 g) zugesetzt, bis die Lösung homogen wurde. Überschüss. MCPA war danach nicht nachzuweisen. Die Lösung wurde mit NaHCO₃-Lösung ausgeschüttelt, über CaCl₂ getrocknet und eingengt. Das hinterbleibende Öl kristallisierte beim Anreiben mit Äthanol. Ausb. 2.0 g (26%) *S*-*p*-Toluolsulfonyl-*N,N*-dimethyl-thiocarbamidsäureester **10j**, Schmp. 121–122° (aus Äthanol).

IR (KBr): 1695 (CO); 1335, 1150/cm (SO₂).

NMR: siehe Tab. 5.

MS: Kein Molekül-Ion; *m/e* 215, 195, 156, 155, 139, 124, 123, 91, 72 (Basispeak [(CH₃)₂-NCO]⁺).

C₁₀H₁₃NO₃S₂ (259.2) Ber. C 46.33 H 5.06 N 5.40 S 24.68

Gef. C 46.35 H 5.04 N 5.37 S 24.52

c) Mit Wasserstoffperoxid: 6.13 g (0.025 Mol) **3j** wurden bei Raumtemp. in 100 ccm Eisessig aufgeschlämmt. Nach Erwärmen auf 60° wurden unter Rühren 1.50 g (0.025 Mol) 30proz. Wasserstoffperoxid zugetropft. Dabei wurde das Reaktionsgemisch homogen, und nach einer weiteren Stde. Rühren schlug die gelbe Farbe von **3j** nach farblos um. Danach wurde das Gesamtvolumen mit Eis und Wasser auf 200 ccm gebracht, das ausgefallene feste Produkt abfiltriert und mit viel Wasser gewaschen; aus Äthanol 2.55 g (34%) **10j**, Schmp. 121–122°.

d) Mit Natriummetaperjodat: 12.2 g (0.05 Mol) **3j** wurden in 300 ccm Eisessig und 75 ccm Wasser aufgeschlämmt und im Laufe von 1 Stde. mit einer Lösung von 13.0 g (0.06 Mol) Natriummetaperjodat in 75 ccm Wasser versetzt. Danach wurde das Gesamtvolumen mit Eis und Wasser auf 800 ccm gebracht und wie oben aufgearbeitet. Zur Entfernung anhaftenden Jods wurde **10j** mit wenig CCl₄ gewaschen. Ausb. 4.2 g (32%), Schmp. 121–122°.

Umsetzung von *N,N*-Dimethyl-dithiocarbamidsäure-phenylester mit NaJO₄: In einem Parallelversuch wurde das Verhalten dieses Dithiourethans gegenüber NaJO₄ untersucht. Nach Umsetzung in 50proz. Essigsäure bei 30° und Aufarbeitung mit Eiswasser wurde als einziges wohldefiniertes Produkt ein rostbrauner 1:1-Komplex des Dithiocarbamidsäureesters mit Jod isoliert, Schmp. 112–113° (aus Äthanol), Ausb. 19%.

C₉H₁₁NS₂·J₂ (451.1) Ber. C 23.96 H 2.46 J 56.26 N 3.11 S 14.22

Gef. C 24.17 H 2.62 J 55.75 N 3.09 S 14.31

Reduktion von **3**

a) Elektrolytisch: 2.0 g (0.0087 Mol) **3e** wurden in einem Medium aus 75 ccm neutraler Phosphatpufferlösung (136 g KH₂PO₄ und 174 g K₂HPO₄ pro l), 100 ccm Äthanol, 25 ccm gesättigter KCl-Lösung und 15 ccm Wasser aufgeschlämmt. Die Reduktion wurde in einer der üblichen H-Zellen³⁹⁾ durchgeführt, und zwar unter Eiskühlung und bei einem Potential von über –1.2 V (gegenüber Ag/AgCl). Der Elektrizitätsverbrauch betrug 1.94 Faraday/Mol, wie bei einer Zweielektronenspaltung der S^{VI}–C(sp²)-Bindung zu erwarten. Danach wurde mit dreimal 50 ccm Benzol ausgeschüttelt, die Benzollösung getrocknet, eingedampft und der

³⁹⁾ P. E. Iversen, J. chem. Ed. **48**, 136 (1971).

Rückstand dünn-schichtchromatographisch aufgetrennt. Eine Zone enthielt *N,N*-Dimethylthioformamid (IR- und NMR-spektroskopisch nachgewiesen), während zwei weitere Zonen zu wenig Substanz enthielten, um identifiziert werden zu können. Die Wasser/Äthanol-Phase aus dem Reduktionsgemisch wurde zur Trockne gebracht und der Rückstand mit absolutem Äthanol extrahiert. So wurden 1.6 g (92%) *Natrium-benzolsulfinatdihydrat* (IR-spektroskopisch identifiziert) erhalten.

b) *Reduktion mit Triphenylphosphin*: 1.92 g (0.005 Mol) **3j**, 2.62 g (0.01 Mol) *Triphenylphosphin* und 100 ccm Xylol wurden 48 Stdn. unter Rückfluß gekocht, dann wurde eingedampft. Der Rückstand lieferte, dünn-schichtchromatographisch aufgetrennt, in einer Zone 0.47 g (45%) *N,N*-Dimethyl-dithiocarbamidsäure-*p*-tolylester, Schmp. 109–110° (aus Äthanol) (Lit.⁴⁰⁾: 112–113°, aus Äthanol).

Aus der zweiten Zone erhielt man 1.88 g (68%) *Triphenylphosphinoxid*, Schmp. 156° (aus Äther).

Kondensation von 3 mit N-Sulfinyl-sulfonamiden zu 12: 0.1 Mol **3**, 0.1 Mol frisch bereitetes *N-Sulfinyl-sulfonamid* und 200 ccm über Natrium getrocknetes Benzol wurden 30 Stdn. unter Rückfluß gekocht (SO₂-Entwicklung). Nach Eindampfen digerierte man den Rückstand 5 Min. mit 20 ccm 2 *n* NaOH, filtrierte und wusch zweimal mit je 50 ccm Wasser und noch mit 50 ccm Äthanol. Es hinterblieben so ca. 85% rohes **12**. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus absol. Äthanol erhielt man ca. 35% analysenreines **12** (Tab. 9).

Chlorierung von 3: In die siedende Suspension von 4.86 g (0.02 Mol) **3j** in 75 ccm⁴ CCl₄ wurde 1 Stde. Chlor eingeleitet, dann das heiß abfiltrierte farblose Produkt sofort scharf getrocknet (Trockenpistole, 80°, 1 Torr). Man erhielt so 2.62 g (81%) **13** (R' = R'' = CH₃), Schmp. 157–158°; die schnell verlaufende Hydrolyse lieferte *N,N*-Dimethyl-carbamoylchlorid. Das Filtrat wurde eingeeengt, der Rückstand mit wenig Petroläther aufgenommen und stark abgekühlt. Dabei fielen 2.68 g (70%) *p*-Toluolsulfonylchlorid, Schmp. 68°, aus.

Pyrolyse von 3 und 9: Die zu pyrolysierende Substanz wurde in einem trockenen Kölbchen mit einem gut wirksamen Rückflußkühler im Ölbad auf die Pyrolysetemp. gebracht. Sobald diese erreicht war, wurde das Kölbchen aus dem Bad gehoben, bis die spontane Gasentwicklung aufgehört hatte, danach wurde es wieder 5 Min. in das Ölbad gesenkt. Da ein Kontrollversuch unter Stickstoff dieselben Ergebnisse lieferte, wurde unter Luftzutritt gearbeitet. Die bei der Pyrolyse gebildeten Gase wurden in eine NaOH-Lösung bekannter Normalität eingeleitet. Sowohl bei **3** als auch bei **9** deutete die Rücktitration auf die Bildung von etwa einem Viertel der theoretisch möglichen Menge Schwefeldioxid.

Auftrennung der Pyrolyseprodukte

1. *Destillation*: Bei der Vakuumdestillation erhielt man (unter teilweiser Zersetzung des Pyrolysats) eine Hauptfraktion bei Sdp.₁₂ 62° (hauptsächlich *Tetramethylharnstoff*) und eine zweite bei Sdp.₁₂ 160–188° (hauptsächlich *Diphenylsulfid*).

2. *Präparative Dünnschichtchromatographie*: Chromatographiert wurde ein frisch bereitetes Pyrolysat aus **3e** in Acetonlösung. Aus den fünf Zonen ließen sich bei der Extraktion mit den angegebenen Lösungsmitteln folgende Produkte isolieren:

- I: *Tetramethylharnstoff* (Äthanol), *R_F* 0.00
- II: *Tetramethylthioharnstoff* (Äthanol), *R_F* 0.29
- III: *N,N*-Dimethyl-benzolsulfonamid (Äther), *R_F* 0.34
N,N-Dimethyl-thiocarbamidsäure-*S*-phenylester, *R_F* 0.37
- IV: *N,N*-Dimethyl-dithiocarbamidsäure-phenylester (Äther), *R_F* 0.51
- V: *Diphenyldisulfid* (Äther), *R_F* 0.80

⁴⁰⁾ A. M. Clifford und J. G. Lichty, J. Amer. chem. Soc. **54**, 1163 (1932).

Tab. 10. Gaschromatographie nach Pyrolyse von 3 und 9: Versuchsbedingungen

Verbindung	Kolonnen- durchmesser (mm)	Stationäre Phase	Träger- material	Anfangs- temp.	Isotherme Periode (Min.)	Program- mierung (°/Min.)	End- temp.	Träger- gas	Strömungs- geschwindigkeit (ml/Min.)
3a	2.4	1% SE 30	Chromosorb W A. W. DMCS	160°			160°	N ₂	30
3e	2.4	1% SE 30	Chromosorb W A. W. DMCS	170°	5	16	240°	N ₂	40
9e ^{a)}	2.4	1% SE 30	Chromosorb W A. W. DMCS	170°	5	15	240°	N ₂	30

a) Perkin-Elmer F 11 mit Einspritzblock.

Tab. 11. Gaschromatographie mit angeslossenem Massenspektrometer nach Pyrolyse von 3 und 9: Versuchsbedingungen

Verbindung	Kolonnen- durchmesser (mm)	Stationäre Phase	Träger- material	Anfangs- temp.	Isotherme Periode (Min.)	Program- mierung (°/Min.)	End- temp.	Träger- gas	Strömungs- geschwindigkeit (ml/Min.)
3a	2.4	1% SE 30	Chromosorb W A. W. DMCS	40°	0	32	250°	He	40
3e	2.4	1% SE 30	Chromosorb W A. W. DMCS	40°	1	24	250°	He	40
9e	2.4	1% SE 30	Chromosorb W A. W. DMCS	40°	0	24	250°	He	40

Die Produkte wurden IR- und NMR-spektroskopisch sowie gaschromatographisch (siehe Tab. 10) anhand von authentischen Vergleichsproben identifiziert. Ein präparatives Dünnschichtchromatogramm des Pyrolysats von **9e** lieferte entsprechend die Zonen I, III und V.

3. *Analytische Gaschromatographie*: Die Pyrolyse ließ sich auch direkt bei 250° im Einspritzblock eines analytischen Gaschromatographen durchführen. Die Produkte wurden durch Vergleich ihrer Retentionszeiten mit denen authentischer Proben identifiziert.

4. *Analytische Gaschromatographie mit anschließender Massenspektrometrie*: Die Apparatur bestand aus einem Pye-Gaschromatographen, Serie 104, Modell 24, mit einem angeschlossenen Curie-Punkt-Pyrolysator. Der Gaschromatograph war direkt an ein Massenspektrometer vom Typ A. E. I. MS 9 angeschlossen. Alle Pyrolysen fanden bei 358° statt und dauerten 10 Sek. Die übrigen Versuchsbedingungen gehen aus Tab. 11 hervor.

Bestimmung der Rotationsbarrieren: Bei den NMR-Messungen in *o*-Dichlorbenzol oberhalb Raumtemperatur wurde als innerer Standard Hexamethyldisiloxan verwendet, dessen Resonanzsignal bei 0.055 ppm tieferem Feld als das von Tetramethylsilan liegt. Bei allen anderen Messungen wurde Tetramethylsilan verwendet. Vor der Aufnahme jedes Spektrums wurde die Probe zum Temperatenausgleich jeweils 10 Min. im Apparat belassen. Der Abstand zwischen dem OH- und dem CH-Signal der Eichspektren war dann jeweils vor und nach der Messung derselbe. $\Delta\nu_{AB}$ wurde jeweils bei „sweep width“ 2 Hz/cm gemessen.

Vor der Messung wurden die Verbindungen jeweils sorgfältig umkristallisiert (zweimal aus Äthanol, **3a** und **e** außerdem noch je einmal aus CCl_4) und in der Trockenpistole 20° unter ihrem Schmelzpunkt bei 0.01 Torr 24 Stdn. getrocknet. Das *o*-Dichlorbenzol wurde 48 Stdn. über basischem Al_2O_3 getrocknet und unmittelbar vor der Herstellung der Lösungen destilliert. Der angestrebte Molenbruch 0.333 konnte bei einigen Lösungen wegen begrenzter Löslichkeit nicht erreicht werden. Bei **3e** gaben zwei unabhängige Messungen bei zwei verschiedenen Konzentrationen dasselbe Ergebnis. Bei **12e** wurden ν_A und ν_B bei -54° gemessen ($CDCl_3$ erstarrt bei -60°), obwohl die Trennung der Signale bei dieser Temperatur noch nicht vollständig war. Deshalb ist diese Messung vermutlich mit einem (nicht sehr erheblichen) systematischen Fehler behaftet.

[96/72]