

Studien über elektronegativ substituierte Thiocarbonylverbindungen, 3<sup>1,2)</sup>

## Reaktionen der Trithiocarbonat-*S,S*-dioxide mit Elektrophilen und 1,3-Dipolen

Søren Holm, Jan Albertus Boerma, Nils Henning Nilsson und Alexander Senning\*

Chemisches Institut der Universität Aarhus,  
DK-8000 Århus C (Dänemark)

Eingegangen am 21. Juli 1975

Trithiocarbonat-*S,S*-dioxide **1** reagieren glatt mit Chlor zu den entsprechenden  $\alpha$ -Chlorsulphenylchloriden **2**. Diese liefern mit Thiolen die Disulfide **3**, mit Sulfin säuren die *S*-Thiosulfonate **4** und mit sekundären Aminen die Sulfenamide **5**. Die Sulphenylchloride **2** reagieren mit *tert*-Butylamin zu den Thiocarbonyl-*S*-imiden **6**, dem ersten Beispiel für Thiocarbonyl-*S*-imide ohne Delokalisierung der negativen Ladung des Stickstoffatoms durch einen mesomeriefähigen *N*-Substituenten. Die Imide **6** addieren Phenyllithium zu den Sulfenamiden **7**. 1,3-Dipolare Addition von Nitriloxiden an **1b** führt zum entsprechenden 1,4,2-Oxathiazol **8**, das bei der Pyrolyse in das *S,S'*-Dithiocarbonat-*S,S*-dioxid **9a** und Isothiocyanat zerfällt. Zur präparativen Darstellung von **9b** eignet sich die Umsetzung von **1c** mit Ozon.

### Studies of Electron-Depleted Thiocarbonyl Compounds, 3<sup>1,2)</sup>

#### Reactions of Trithiocarbonate *S,S*-Dioxides with Electrophiles and 1,3-Dipoles

Trithiocarbonate *S,S*-dioxides **1** readily react with chlorine to yield the corresponding  $\alpha$ -chlorosulphenyl chlorides **2**. With thiols these sulphenyl chlorides form disulfides **3**, with sulfinic acids *S*-thiosulfonates **4**, and with secondary amines sulfenamides **5**. With *tert*-butylamine the sulphenyl chlorides **2** yield thiocarbonyl *S*-imides **6**, the first example of thiocarbonyl *S*-imides where the negative charge of the nitrogen atom is not delocalized by an *N*-substituent capable of mesomerism. Addition of phenyllithium to **6** leads to the sulfenamides **7**. 1,3-Dipolar addition of nitrile oxides to **1b** yields the corresponding 1,4,2-oxathiazole **8** which, upon pyrolysis, is cleaved into the *S,S'*-dithiocarbonate *S,S*-dioxide **9a** and isothiocyanate. A convenient synthesis of **9b** is achieved by treatment of **1c** with ozone.

Nachdem wir das Verhalten der aktivierten Thiocarbonylgruppe der Trithiocarbonat-*S,S*-dioxide **1** gegenüber Nucleophilen<sup>1)</sup> und als Dienophil<sup>2)</sup> charakterisiert hatten, war auch noch ihre Reaktivität gegenüber Elektrophilen und 1,3-Dipolen von Interesse (über Reaktionen mit Diazoalkanen haben wir bereits berichtet<sup>3)</sup>).

\*) Neue Anschrift: A/S Alfred Benzon, Halmtorvet 29, DK-1700 Kopenhagen V (Dänemark).

<sup>1)</sup> 2. Mitteil.: N. H. Nilsson und A. Senning, Chem. Ber. 107, 2345 (1974).

<sup>2)</sup> 4. Mitteil.: J. A. Boerma, N. H. Nilsson und A. Senning, Tetrahedron 30, 2735 (1974).

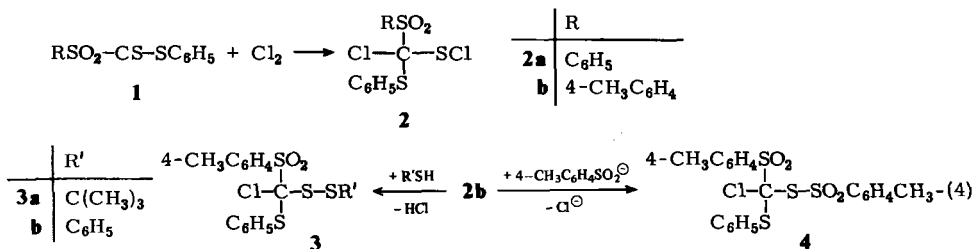
<sup>3)</sup> S. Holm und A. Senning, Tetrahedron Lett. 1973, 2389.

## Die $\alpha$ -Chlorsulfenylchloride **2** und ihre Charakterisierung

Wie wir bereits im Rahmen unserer ersten Arbeiten mit den von uns erstmals dargestellten Trithiocarbonat-*S,S*-dioxiden **1** feststellten<sup>1)</sup>, addiert sich Chlor außerordentlich glatt an die Thiocarbonylgruppe von **1**, während **1** gegen Brom und Jod so inert sind, daß sich nicht einmal UV-spektroskopisch lose Charge-Transfer-Komplexe nachweisen lassen. Solche Komplexe mit Jod sind z. B. beim Schwefelkohlenstoff, Äthyltrithiocarbonat und *N*-Methylthioacetamid bekannt<sup>4)</sup>.

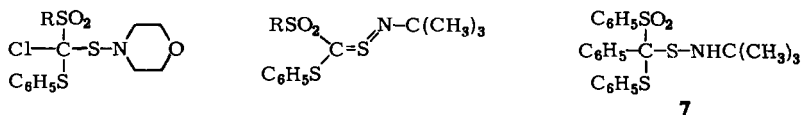
Die kristallinen Sulfenylchloride **2** lassen sich ohne besondere Vorsichtsmaßregeln handhaben und entsprechen in ihrer Reaktivität den bekannten aliphatischen Sulfenylchloriden<sup>5)</sup>.

So erhält man z. B. aus **2b** und überschüssigem Thiol die unsymmetrischen Disulfide **3**. Mit *p*-Toluolsulfonat reagiert **2b** zum entsprechenden *S*-Thiosulfonat **4**.

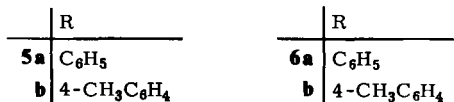


Bei der Umsetzung von **2** mit Morpholin erhielten wir die entsprechenden Sulfenamide **5** in hoher Ausbeute, während ein aus **2b** und Ammoniak erhaltenes Rohprodukt zwar ein NMR-Spektrum aufwies, das der Erwartung für das *N*-unsubstituierte Sulfenamid entsprach, sich aber bei der Aufarbeitung zersetzte.

Primäre Amine, wie z. B. Cyclohexylamin und Anilin, lieferten mit **2** keine stabilen Reaktionsprodukte. Die Reaktion von **2** mit überschüssigem *tert*-Butylamin führt überraschend zu den entsprechenden Thiocarbonyl-*S*-imiden **6**.



7



Die bisher in der Literatur beschriebenen Thiocarbonyl-*S*-imide<sup>6-10)</sup> besitzen durchweg am Stickstoffatom einen mesomer elektronenanziehenden Substituenten, der die

<sup>4)</sup> K. R. Bhaskar, S. N. Bhat, A. S. N. Murthy und C. N. R. Rao, Trans. Faraday Soc. **62**, 788 (1966).

<sup>5)</sup> C. R. Russ und I. B. Douglass in A. Senning (Ed.), Sulfur in Organic and Inorganic Chemistry, Bd. 1, S. 239, Marcel Dekker, Inc., New York 1971.

<sup>6)</sup> S. Tamagaki und S. Oae, Tetrahedron Lett. **1972**, 1159.

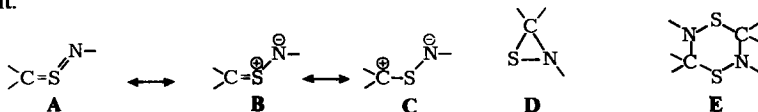
<sup>7)</sup> S. Tamagaki, K. Sakaki und S. Oae, Bull. Chem. Soc. Japan **46**, 2608 (1973).

<sup>8)</sup> S. Tamagaki, K. Sakaki und S. Oae, Heterocycles **2**, 39 (1974).

<sup>9)</sup> E. M. Burgess und H. R. Penton jr., J. Org. Chem. **39**, 2885 (1974).

<sup>10)</sup> S. Tamagaki, K. Sakaki und S. Oae, Bull. Chem. Soc. Japan **47**, 3084 (1974).

negative Ladung des Stickstoffatoms (vgl. Resonanzformeln **B** und **C**) stabilisiert. Bei **6** wird die Stabilisierung offenbar durch starke sterische Hinderung von Ausweichreaktionen erreicht.



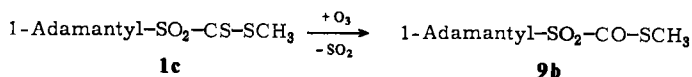
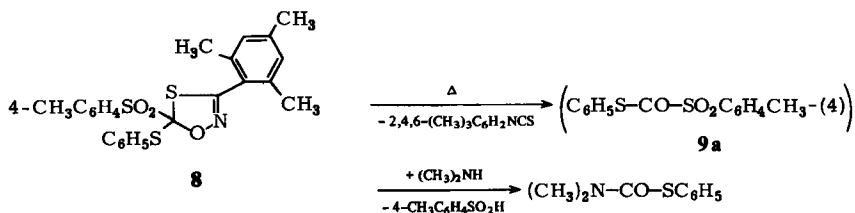
Die neben  $A \leftrightarrow B \leftrightarrow C$  für **6** grundsätzlich in Betracht zu ziehende Struktur eines Thiaziridins **D** halten wir wegen der gelben Farbe und auch aus sterischen Gründen für unwahrscheinlich, während oligomere Strukturen wie **E** auf Grund der Molekülmassebestimmung auszuschließen sind.

Mit Phenyllithium liefert **6a** das entsprechende Sulfenamid **7**, ein Reaktionstyp, der bisher bei Thiocarbonyl-*S*-imiden noch nicht beschrieben ist.

### 1,3-Dipolare Additionen an Trithiocarbonat-*S,S*-dioxide **1**

Analog den Befunden von *Huisgen* und *Mack*<sup>11)</sup> für eine Reihe von Thiocarbonylverbindungen setzen sich auch die Verbindungen **1** mit Nitriloxiden unter milden Bedingungen zu 1,4,2-Oxathiazolen um. Das aus **1b** und 2,4,6-Trimethylbenzonitril-*N*-oxid erhaltene 1,4,2-Oxathiazol **8** ist eine stabile und bequem zu handhabende Verbindung, während aus dem 1-adamantylsubstituierten **1c** und 2,4,6-Trimethylbenzonitril-*N*-oxid bereits bei Raumtemperatur lediglich Zerfallsprodukte des Addukts erhalten werden, von denen sich nur das 2,4,6-Trimethylphenylisothiocyanat in reiner Form isolieren läßt.

Bei der Pyrolyse von **8** in siedendem Xylol erhält man neben 2,4,6-Trimethylphenylisothiocyanat ein zweites Produkt, das sich dünnschichtchromatographisch nachweisen läßt, sich aber beim Versuch der Isolierung zersetzt. Leitet man in das frisch bereitete Pyrolysat Dimethylamin ein, so läßt sich präparativ-dünnschichtchromatographisch neben 2,4,6-Trimethylphenylisothiocyanat *S*-Phenyldimethylthiocarbamat isolieren, was auf die Anwesenheit des entsprechenden *S,S'*-Diaryldithiocarbonat-*S,S*-dioxids **9a** im Pyrolysat deutet.



<sup>11)</sup> R. *Huisgen* und W. *Mack*, Chem. Ber. **105**, 2815 (1972).

Die 1,3-dipolare Addition von Ozon an *S*-(1-Adamantyl)-*S'*-methyltrithiocarbonat-*S,S*-dioxid (**1c**) liefert unter milden Bedingungen unmittelbar das entsprechende *S,S'*-Dithiocarbonat-*S,S*-dioxid **9b**. Die Stabilität von **9b** im Gegensatz zu **9a** ist sicher durch den sperrigen 1-Adamantylsubstituenten bedingt.

**9b** geht mit 2,4,6-Trimethylbenzonnitril-*N*-oxid keine Additionsreaktion ein. Ob das nur auf sterische Hinderung oder auch auf mangelnde Aktivierung der Carbonylgruppe als 1,3-Dipolarophil zurückzuführen ist, muß dahingestellt bleiben.

Die Bayer AG, Leverkusen, unterstützte die vorliegende Arbeit mit großzügigen Chemikalien-spenden.

## Experimenteller Teil

IR-Spektren: Beckman-Gerät IR-18A. — <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Varian A-60 Spektrometer, TMS als innerer Standard. — Der verwendete Petroläther hatte das Siedintervall 60–80°C. Das Kieselgel war vom Typ 60 der Firma Merck.

*Chlor(phenylthio)(phenylsulfonyl)methansulfonylchlorid (2a)*: In eine Lösung von 5.88 g (20 mmol) **1a**<sup>11</sup> in 200 ml Tetrachlorkohlenstoff leitet man Chlor ein, bis die rote Farbe verblaßt (ca. 2 min) und entfernt überschüss. Chlor mit einem Stickstoffstrom. Beim Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. fällt reines kristallines **2a** an. Erhält man statt dessen ein Öl, so kristallisiert dieses beim Anreiben mit Methylenchlorid/Petroläther (1 : 9). Ausb. 5.84 g (80%), Schmp. 86°C. — IR (KBr): 1325, 1145 cm<sup>-1</sup> (SO<sub>2</sub>).

C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (365.3) Ber. C 42.74 H 2.73 S 26.30 Gef. C 42.80 H 2.94 S 26.00

*Chlor(phenylthio)(p-tolylsulfonyl)methansulfonylchlorid (2b)*: Aus **1b**<sup>11</sup> wie vorstehend. Ausb. 88%, Schmp. 110°C. — IR (KBr): 1325, 1145 cm<sup>-1</sup> (SO<sub>2</sub>).

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (379.3) Ber. C 44.33 H 3.17 S 25.33 Gef. C 44.36 H 3.34 S 25.28

*tert-Butyl[chlor(phenylthio)(p-tolylsulfonyl)methyl]disulfid (3a)*: 1.14 g (3 mmol) **2b** und 0.36 g (4 mmol) 2-Methyl-2-propanthiol werden in 50 ml Chloroform 24 h stehengelassen. Beim Einengen i. Vak. hinterbleibt ein Öl, das beim Anreiben mit Methylenchlorid/Petroläther (1 : 9) kristallisiert. Aus Äther/Petroläther (4 : 1) 1.13 g (87%), Schmp. 95°C. — IR (KBr): 1325, 1145 cm<sup>-1</sup> (SO<sub>2</sub>). — NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.10 ppm (9H, s, t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 2.48 (3H, s, 4-CH<sub>3</sub>), 7.3–8.1 (9H, m, arom. H).

C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>ClO<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (432.5) Ber. C 49.95 H 4.85 S 29.59 Gef. C 50.02 H 5.00 S 29.29

*[Chlor(phenylthio)(p-tolylsulfonyl)methyl]phenyldisulfid (3b)*: Aus **2b** und Thiophenol, wie bei **3a** beschrieben. Ausb. 75%, Schmp. 139–140°C (aus Methylenchlorid/Petroläther 1 : 4). — IR (KBr): 1325, 1145 cm<sup>-1</sup> (SO<sub>2</sub>). — NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.46 ppm (3H, s, 4-CH<sub>3</sub>), 7.12 (5H, s, arom. H), 7.3–8.1 (9H, m, arom. H).

C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>ClO<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (453.1) Ber. C 52.98 H 3.75 S 28.18 Gef. C 53.01 H 3.85 S 27.82

*S-[Chlor(phenylthio)(p-tolylsulfonyl)methyl]-p-toluolthiosulfonat (4)*: 7.58 g (20 mmol) **2b** in 40 ml Benzol werden bei Raumtemp. 2 h mit einer Lösung von 4.19 g (20 mmol) 85proz. Natrium-p-toluolsulfinat gerührt. Anschließend wird die rote Benzolphase abgetrennt, über Calciumchlorid getrocknet und i. Vak. eingeeengt. Der Rückstand wird in Äther/Petroläther (2 : 3) aufgenommen und an einer Kieselgelsäule chromatographiert. Nach einer unidentifizierten Vorfraktion eluiert man etwas **1b** und zuletzt 0.28 g (28%) **4**. Die farblosen Kristalle zersetzen sich beim Erhitzen über einen breiten Temperaturbereich. — IR (KBr): 1325, 1145 cm<sup>-1</sup> (SO<sub>2</sub>). — NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.39 ppm (3H, s, 4-CH<sub>3</sub>), 2.43 (3H, s, 4-CH<sub>3</sub>), 7.1–8.0 (13H, m, arom. H).

C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>ClO<sub>4</sub>S<sub>4</sub> (498.5) Ber. C 50.53 H 3.83 S 25.69 Gef. C 50.62 H 4.00 S 25.27

*Chlor(phenylsulfonyl)(phenylthio)methansulfenomorpholid (5a)*: 2.00 g (5.5 mmol) **2a** werden in 50 ml Chloroform mit 9.4 ml (110 mmol) Morpholin 5 min gerührt. Anschließend schüttelt man fünfmal mit kaltem Wasser aus, trocknet die Chloroformphase über Calciumchlorid und engt i. Vak. ein. Der Rückstand kristallisiert beim Anreiben mit Äther aus und wird aus Methylenchlorid/Petroläther (1 : 1) umkristallisiert. Ausb. 1.99 g (87%), Schmp. 151°C. — IR (KBr): 1325, 1145 cm<sup>-1</sup> (SO<sub>2</sub>). — NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.3 ppm (4H, m, 2CH<sub>2</sub>), 3.6 (4H, m, 2CH<sub>2</sub>), 7.2–8.2 (10H, m, arom. H).

C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>ClNO<sub>3</sub>S<sub>3</sub> (416.0) Ber. C 49.10 H 4.33 S 23.11 Gef. C 48.98 H 4.49 S 23.18

*Chlor(phenylthio)(p-tolylsulfonyl)methansulfenomorpholid (5b)*: Aus **2b** wie vorstehend. Ausb. 90%, Schmp. 137°C. — IR (KBr): 1325, 1145 cm<sup>-1</sup> (SO<sub>2</sub>). — NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.47 ppm (3H, s, 4-CH<sub>3</sub>), 3.2–3.8 (8H, m, 4CH<sub>2</sub>), 7.2–8.1 (9H, m, arom. H).

C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>ClNO<sub>3</sub>S<sub>3</sub> (430.0) Ber. C 50.24 H 4.65 S 22.33 Gef. C 50.05 H 4.79 S 22.63

*S,S'-Diphenyltrithiocarbonat-S,S-dioxid-S''-tert-butylimid (6a)*: 1.09 g (3 mmol) **2a** werden in 30 ml Chloroform mit 0.73 g (10 mmol) *tert*-Butylamin 5 min gerührt. Die Chloroformphase wird filtriert, fünfmal mit je 30 ml Wasser gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Nach Einengen i. Vak. wird der Rückstand mit Äther angerieben, wobei er kristallisiert, und anschließend aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 0.89 g (72%) gelbe Kristalle, Schmp. 86°C. — IR (KBr): 1300, 1140, 1068, 950 cm<sup>-1</sup>. — NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.20 ppm (9H, s, t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 7.09 (5H, s, arom. H), 7.6–8.1 (5H, m, arom. H).

C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (365.5) Ber. C 55.89 H 5.21 S 26.30 Gef. C 55.46 H 5.26 S 25.70

*S'-Phenyl-S-(p-tolyl)trithiocarbonat-S,S-dioxid-S''-tert-butylimid (6b)*: Aus **2b**, wie für **6a** beschrieben. Ausb. 92%, Schmp. 118–120°C (gelbe Kristalle). — IR (KBr): 1330, 1155, 1085, 945 cm<sup>-1</sup>. — NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.17 ppm (9H, s, t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 2.40 (3H, s, 4-CH<sub>3</sub>), 7.08 (5H, s, arom. H), 7.33, 7.95 (4H, dd, arom. H).

C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (379.5) Ber. C 57.01 H 5.56 S 25.33

Gef. C 56.98 H 5.65 S 24.85

Mol.-Masse 363, 365 (Kryoskop. in Benzol)

*N-tert-Butyl-α-(phenylsulfonyl)-α-(phenylthio)benzylsulfenamid (7)*: 1.83 g (5 mmol) **6a** werden mit einem Überschuß von äther. Phenyllithium versetzt. Das überschüss. Phenyllithium wird vorsichtig mit eiskaltem Wasser zersetzt, die Ätherphase fünfmal mit Wasser ausgeschüttelt, über Calciumchlorid getrocknet, i. Vak. eingengt und der Rückstand aus Methylenchlorid/Petroläther (1 : 9) umkristallisiert. Ausb. 1.26 g (57%), Schmp. 106°C. — IR (KBr): 1280, 1130 cm<sup>-1</sup> (SO<sub>2</sub>). — NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.25 ppm (9H, s, t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 4.21 (1H, breites s, NH), 7.0–7.9 (15H, m, arom. H).

C<sub>23</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>2</sub>S (443.7) Ber. C 62.30 H 5.64 S 21.67 Gef. C 61.96 H 5.73 S 21.55

*5-(Phenylthio)-5-(p-tolylsulfonyl)-3-(2,4,6-trimethylphenyl)-1,4,2-oxathiazol (8)*: Man löst 3.08 g (10 mmol) **1b**<sup>1)</sup> in Benzol und versetzt mit einer benzolischen Lösung von 2,4,6-Trimethylbenzonnitril-*N*-oxid<sup>1,2)</sup> bis zur Entfärbung (es wird die äquivalente Menge Nitriloxid verbraucht). Nach Einengen i. Vak. und Anreiben mit Äthanol erhält man **8** in quantitat. Ausb., Schmp. 108°C (Zers.). — IR (KBr): 1330, 1155 cm<sup>-1</sup> (SO<sub>2</sub>). — NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.86 ppm (6H, s, 2CH<sub>3</sub>), 2.22 (3H, s, CH<sub>3</sub>), 2.49 (3H, s, CH<sub>3</sub>), 6.78 (2H, s, arom. H), 7.2–8.2 (9H, arom. H).

C<sub>24</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>3</sub>S<sub>3</sub> (449.6) Ber. C 61.40 H 4.94 S 20.45 Gef. C 61.39 H 4.74 S 20.48

*Pyrolyse von 8*: 4.50 g (10 mmol) **8** wurden 15 min in siedendem Xylol erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde Dimethylamin eingeleitet. Das Reaktionsgemisch wurde i. Vak. eingengt

<sup>1,2)</sup> C. Grundmann und J. M. Dean, J. Org. Chem. 30, 2809 (1965).

und auf einer präparativen Kieselgeldünnschichtplatte mit Methylenchlorid als Laufmittel chromatographiert. Die Thiocarbamatfraktion wurde anschließend erneut mit Äther/Petroläther (1 : 1) chromatographiert. Man erhielt so 1.03 g (55 %) S-Phenyl-dimethylthiocarbamat.

*S*-(1-Adamantyl)-*S'*-methylthiocarbonat-*S,S*-dioxid (**9b**): 0.50 g (1.7 mmol) *S*-(1-Adamantyl)-*S'*-methyltrithiocarbonat-*S,S*-dioxid (**1c**)<sup>1)</sup>, gelöst in 50 ml absol. Chloroform, werden bis zur Entfärbung ozonisiert (etwa 15 min). Das Reaktionsgemisch wird bei 0°C i. Vak. eingengt und anschließend an einer Kieselgelsäule chromatographiert (Methylenchlorid/Äther/Petroläther 2 : 8 : 90). Ausb. 0.24 g (50 %), Schmp. 110°C. — IR (KBr): 1690 (CO), 1312, 1148 cm<sup>-1</sup> (SO<sub>2</sub>). — NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.75 ppm (6H, s, 3CH<sub>2</sub>), 2.14 (9H, s, 3CH<sub>2</sub>, 3CH), 2.63 (3H, s, CH<sub>3</sub>).

C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>S<sub>2</sub> (274.4) Ber. C 52.53 H 6.61 S 23.37 Gef. C 51.95 H 6.57 S 23.26

[332/75]